Novas tecnologias no tratamento de águas contaminadas e resíduos sólidos

ORGANIZADORES

JEAN PAULO SILVA NATAL

GRACE ANNE VIEIRA MAGALHÃES GHIOTTO

Editora Poisson

Jean Paulo Silva Natal
Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto
(Organizadores)

Novas tecnologias no tratamento de águas contaminadas e resíduos sólidos

1ª Edição

Belo Horizonte
Editora Poisson
2024

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Ms. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
MSc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N936
Novas tecnologias no tratamento de águas Contaminadas e resíduos sólidos/ Organização: Jean Paulo Silva Natal, Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto - Belo Horizonte - MG: Editora Poisson 2024

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-422-2
DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2

Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Meio ambiente 2. Sustentabilidade. I. NATAL, Jean Paulo Silva II. GHIOTTO, Grace Anne Vieira Magalhães III. Título

CDD-333.72

Sônia Márcia Soares de Moura – CRB 6/1896

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

Esse e outros títulos podem ser baixados gratuitamente em www.poisson.com.br
Entre em contato pelo contato@poisson.com.br

Organizadores

Jean Paulo Silva Natal

Engenheiro sanitarista e ambiental graduado pelo Centro Universitário de Maringá (UNICESUMAR) em 2014. Concluiu seu mestrado em Tecnologias Limpas pela mesma instituição, com foco em tratamentos de efluentes utilizando eletrofloculação e biopolímeros. Concluiu seu doutorando em Biotecnologia Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá (UEM), desenvolvendo uma pesquisa sobre a aplicação de resíduos de okara no tratamento de água. Sua experiencia também se deu na promoção de crescimento de cultivares com meios utilização de microrganismos e técnicas de peletização de sementes. Jean atuou como professor universitário na UNICESUMAR e na Faculdade de Administração e Ciências Econômicas (UMFG), ministrando disciplinas relacionadas à gestão de projetos ambientais, ciências do ambiente e saneamento básico. Atualmente, Jean ministra aulas pela Universidade Estadual de Maringá, Campos de Umuarama, no curso de Engenharia Ambiental. Além de sua atuação docente, é pesquisador em temas como biotecnologia e tratamento de efluentes, com publicações relevantes em periódicos internacionais. Também coordena projetos de extensão, como visitas técnicas a estações de tratamento de água, com o objetivo de conectar teoria e prática no ensino de engenharia ambiental.

Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto

Possui graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Unicesumar de Maringá (2011), complementando sua formação por uma pós-graduação em Análise Ambiental (2020), ampliando seu escopo de conhecimento e habilidades na avaliação de impactos ambientais. Com mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, da Universidade Estadual de Maringá (2017), se destaca por suas contribuições em projetos de pesquisa e áreas relevantes, trabalhou com a extração e caracterização de matéria-prima graxa de lodo de esgoto doméstico para síntese de ésteres. Concluiu o doutorado pelo Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Ambiental, da Universidade Estadual de Maringá (2024), trabalhando com síntese e utilização de adsorventes na remoção de contaminantes na água de abastecimento, buscando soluções inovadoras na área de tratamento de água. Também, possui experiências destacando-se o reaproveitamento de resíduos, utilização de materiais alternativos para produção de adsorventes, desenvolvimento de hidrogel compósito, produção de nanopartículas, óxido de grafeno e tratamento de água e efluentes por adsorção sistemas. Sua expertise inclui estudos toxicológicos relacionados ao monitoramento e tratamento de água e efluentes, com foco especial em questões de contaminação aquática por cianobactérias, cianotoxinas e contaminantes emergentes. Além disso, possui experiência em ensino e pesquisa, boa produção bibliográfica e conhecimento de variados métodos analíticos.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Avaliação da capacidade adsortiva de *Escherichia coli* por zeólita natural funcionalizada com nanopartículas de prata 07

Anna Carla Ribeiro, Pablo Ricardo Sanches de Oliveira, Jean Paulo Silva Natal, Laiza Beltran Bergamasco, Benício Alves de Abreu Filho, Rosângela Bergamasco

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.01

Capítulo 2: Wetlands construídos: tecnologia verde para a gestão de efluentes industriais . 13

Josiane Rodrigues Rocha da Silva, Cleiton Campos da Silva, Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto, Jean Paulo Silva Natal

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.02

Capítulo 3: Nanopartículas de cobre como agente antibacteriano para o tratamento de água 21

Jumara Silva de Sousa, Jayana Freitas Resende, Jean Paulo Silva Natal, Rosângela Bergamasco, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.03

Capítulo 4: Funcionalização de zeolitas naturais com nanopartículas de óxido de zinco para remoção de fármaco do meio aquoso 28

Laiza Bergamasco Beltran, Anna Carla Ribeiro, Jean Paulo Silva Natal, Nicole Novelli do Nascimento, Felipe Burali Bergamasco, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.04

Capítulo 5: Influência do pH e da dosagem de adsorvente utilizando zeólita comercialmente modificada para remoção de dipirona em soluções aquosas 37

Isabella Zanette da Silva, Gabriela Maria Matos Demiti, Camila Louise Costa Silva, Rosângela Bergamasco, Jean Paulo Silva Natal, Marcelo Fernandes Vieira

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.05

Capítulo 6: Utilização de zeólitas modificadas para remoção de fármacos de água contaminada 43

Gessica Wernke, Quelen Leticia Shimabuku-Biadola, Matheus Teixeira Lunz, Jean Paulo Silva Natal, Rosangela Bergamasco

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.06

Capítulo 7: Cianobactérias de interesse ambiental como relevante biondicador da qualidade da água em regiões com histórico de seca 53

Anthony Gulthierrez Soares Silva, Gustavo Affonso Pisano Mateus, Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto, Jean Paulo Silva Natal

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.07

SUMÁRIO

Capítulo 8: Solução sustentável e eficiente: reutilizando esponjas sintéticas para a remoção de corante da água 61

Lennon Alonso de Araujo, Eduarda Freitas Diogo Januário, Taynara Basso Vidovix, Gabriela Maria Matos Demiti, Raquel Guttierres Gomes, Jean Paulo Silva Natal, Rosângela Bergamasco

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.08

Capítulo 9: Aplicação de zeólitas modificadas para remoção pesticidas de águas contaminadas 70

Marcos Rogério Munis Costa, Quelen Leticia Shimabuku-Biadola, Gessica Wernke, Jean Paulo Silva Natal, Rosangela Bergamasco

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.09

Capítulo 10: Adsorção de diuron e atrazina por cascas de *Moringa oleifera* LAM e a liberação de cor no meio aquoso 80

Luís Fernando Cusioli, Diana Aline Gomes, Jean Paulo Silva Natal, Rosangela Bergamasco

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.10

Capítulo 11: Tendências recentes em adsorção para remoção de contaminantes emergentes de água: uma mini revisão 89

Nicole Novelli do Nascimento, Heloise Beatriz Quesada, Jean Paulo Silva Natal, Rosângela Bergamasco, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.11

Capítulo 12: Aplicabilidade de resíduos agroindustriais na biotecnologia: revisão 99

Marcus Cesar Bochi Reis dos Santos, Tamires dos Santos de Lima, Vitor Dib Gazola, Caroline Crivelaro de Oliveira, Jean Paulo Silva Natal, Raquel Guttierres Gomes

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.12

Capítulo 13: Degradação de poliestireno por bactérias presentes no trato intestinal de Zophobas morio 108

Renata Mariane de Souza, Jean Paulo Silva Natal, Rosângela Bergamasco

DOI: 10.36229/978-65-5866-422-2.CAP.13

Capítulo 1

Avaliação da capacidade adsortiva de Escherichia coli por zeólita natural funcionalizada com nanopartículas de prata

Anna Carla Ribeiro
Pablo Ricardo Sanches de Oliveira
Jean Paulo Silva Natal
Laiza Beltran Bergamasco
Benício Alves de Abreu Filho
Rosângela Bergamasco

Resumo: A pesquisa para o desenvolvimento de materiais com propriedades antibacterianas eficazes, seguras e sustentáveis tem se tornado essencial. O presente trabalho buscou investigar a eficácia de um novo material antibacteriano composto por zeólitas naturais (ZZ) funcionalizadas com nanopartículas de prata (AgNPs) para remoção da bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*) de soluções aquosas por meio do processo de adsorção. As ZZ foram funcionalizadas com 2% (m/m) de AgNPs e sua atividade antibacteriana foi avaliada por meio de ensaio de adsorção. Os resultados demonstraram que o compósito ZZ-AgNPs apresentou eficiência de 24,63% na remoção de *E. coli* da solução aquosa, representando uma redução de 2,21 log da população bacteriana inicial. Assim, o estudo demonstrou que o compósito ZZ-AgNPs é eficaz na remoção de *E. coli* do meio aquoso e que as zeólitas naturais funcionalizadas com AgNPs podem ser uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos materiais antibacterianos por possuir vantagens econômicas atreladas a sua disponibilidade natural e abundância, promovendo uma aceitação do material em termo de aplicações industriais. Assim, as zeólitas naturais funcionalizadas com nanopartículas de prata demonstraram grande potencial para o desenvolvimento de uma nova geração de agentes desinfetantes destinados principalmente para o tratamento de águas contaminadas.

Palavras-chave: Clinoptilolite, adsorção, tratamento microbiológico.

1. INTRODUÇÃO

Diversos eventos epidêmicos têm evidenciado a vulnerabilidade da sociedade moderna em relação à exposição a uma variedade de microrganismos patogênicos, como por exemplo as bactérias. Esses microrganismos se encontram disseminados em diferentes tipos de ambientes e estão frequentemente associados a doenças veiculadas pela água e alimentos (İyigündoğdu *et al*., 2014).

Diante disso, a pesquisa para o desenvolvimento de materiais com propriedades antibacterianas eficazes, seguras e sustentáveis tem se tornado essencial (Nikolov *et al*., 2023). Com o advento da nanotecnologia, a utilização de nanopartículas metálicas (NMs) para fins antibacterianos tem sido cada vez mais explorada pela comunidade científica (Hrenovic *et al*., 2012).

Nesse sentido, diversos materiais inorgânicos, como as zeólitas naturais (ZN), podem atuar como como uma matriz de suporte para carregar tais NMs. As ZN apresentam diversas propriedades que as tornam adequadas para este fim, como sua estrutura porosa, inércia química, estabilidade térmica e elevada capacidade de troca catiônica (Milenkovic *et al*., 2017). Além disso, a liberação gradual do ativo biocida quando ancorado em outro material pode favorecer uma eficácia prolongada (Nikolov *et al*., 2023).

A funcionalização de zeólitas com nanopartículas metálicas é uma estratégia promissora para desenvolver materiais antibacterianos (Montallana *et al*. 2018). Existem várias metodologias para impregnação de NPs na estrutura da zeólita, como rota hidrotérmica, via úmida, deposição química de vapor, co-precipitação, troca iônica, sol-gel e ultrassônico (Rad & Anbia, 2021).

Os compósitos resultantes podem ser incorporados, como aditivos antibacterianos, em diferentes materiais comerciais, como: tintas, cimentos, resinas, concreto, pastas cerâmicas e selantes (Torres-Flores *et al*., 2021). Além disso, podem ser explorados nas áreas biomédicas, farmacêuticas, alimentícias e no tratamento de águas contaminadas, quando incorporados em membranas de ultrafiltração ou materiais com capacidades adsortivas (Znak et al. 2021).

A utilização de zeólitas naturais como suporte para nanopartículas favorece o uso racional dos recursos visto que uma menor quantidade de prata é utilizada para obtenção de proteção microbiológica e assim o impacto dos produtos que já utilizam esse biocida pode ser minimizado perante à sua disseminação no meio ambiente (Dutta & Wang, 2019).

Com isso, o objetivo do trabalho foi avaliar a atividade antibacteriana de zeólitas naturais (ZN) funcionalizadas com nanopartículas de prata (AgNPs) contra a bactéria Gram-negativa *E. coli* em solução aquosa por meio do processo de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

As zeólitas naturais do tipo clinoptilolita e denominadas comercialmente como "ZZ" foram fornecidas pela empresa Indústrias Celta Brasil Ltda. Os reagentes utilizados neste trabalho foram: Nitrato de prata ($AgNO_3$, Synth, pureza > 99%) e Borohidreto de sódio ($NaBH_4$, Dinâmica, pureza > 98%).

2.2. FUNCIONALIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS NATURAIS (ZZ) COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As zeólitas naturais foram funcionalizadas com nanopartículas de prata na proporção de 2% (m/m) de acordo com a metodologia proposta por Missengue *et al.* (2015).

Inicialmente, as zeólitas foram previamente lavadas para retirar as impurezas do material (Narin *et al*., 2010). As zeólitas foram adicionadas à solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) previamente preparada em uma proporção de 1:3 (m/v). A amostra foi submetida à agitação em shaker orbital com velocidade de 220 rpm durante 24 horas a 25 ºC. Após esse período, o sobrenadante foi drenado e a amostra foi seca a 50 ºC por 24 horas.

A seguir preparou-se uma solução do agente redutor, borohidreto de sódio, em uma proporção molar de 1:2. Essa solução foi adicionada às zeólitas e agitadas durante 1 hora. Na sequência, o material resultante foi lavado para remoção do excesso de reagentes e submetido à secagem a 50 ºC por 24 horas. A amostra foi denominada ZZ-AgNPs.

2.3. ENSAIO DE ADSORÇÃO DE ESCHERICHIA COLI

2.3.1. CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO BACTERIANO

A cepa padrão *E. coli* ATCC 25922 fornecida pelo Laboratório de Microbiologia de Água, Ambiente e Alimentos, no Departamento de Ciências Básicas da Saúde (DBS) da Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, foi usada para os experimentos. Alíquotas de seu estoque congelado foram ativadas em caldo Mueller-Hinton (MHB) por 24 h a 35 °C. Após a suspensão bacteriana foi padronizada de acordo com a escala 0,5 de McFarland que equivale a 1,5 x 10^8 UFC mL^{-1} e realizada diluições seriadas em solução salina estéril (NaCl) com concentração de 0,85%, até a concentração bacteriana em 10^6 UFC mL^{-1} ser obtida. As alíquotas desta suspensão foram adicionadas aos frascos para ensaio de adsorção com concentração final equivalente à 10^4 UFC mL^{-1}. Todos os meios de cultura usados neste estudo foram da Merck (Darmstadt, Alemanha) e Himedia (Dindhori, Nashik, Índia).

2.3.2. ENSAIO DE ADSORÇÃO BACTERIANA

No ensaio de adsorção, a massa utilizada para o tratamento foi de 100 mg de ZZ-AgNPs. Cada frasco de tratamento era composto pelo material adsorvente; 26,85 mL de H_2O destilada estéril; 2,85 mL de MHB e 0,3 mL da suspensão bacteriana 10^6 UFC mL^{-1}.

O ensaio também contou com os controles: Positivo (26.85 mL de H_2O destilada estéril, 2,85 mL de MHB e 0,3 mL da suspensão bacteriana 10^6); Negativo (27 mL de H_2O destilada estéril e 3 mL de MHB) e controle bacteriológico do material (27 mL de H_2O destilada estéril; 3 mL de MHB e 100 mg de ZZ-AgNPs. Todos os frascos foram incubados por 24 h a 25 °C e com agitação de 120 rpm. Cada frasco continha um volume final de 30 mL, todos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.3.3. CONTAGEM DE *E. COLI* APÓS TRATAMENTOS

As alíquotas para avaliação da remoção *E. coli* foram diluídas sequencialmente (1:10) em solução salina estéril 0,85% (NaCl) sob fluxo laminar. Posteriormente, duas gotas de cada uma das diluições foram semeadas em placas de Petri contendo MHA, que foram incubadas por 24 h a 35 °C. Após o tempo de incubação, foram realizadas contagens do crescimento bacteriano em UFC mL^{-1} de acordo com a Equação 1 (Reed and Reed, 1948):

$$Número\ de\ colônias\ (UFC\ m^{-1}) = M \times F \times \frac{1}{D} \qquad \text{Equação (1)}$$

onde M é a média do número de colônias bacterianas nas duas gotas, F é o fator de correção do volume de µL para mL e D é o fator de diluição onde foi realizada a contagem das colônias. Os resultados obtidos foram transformados em base logarítmica (log_{10}) para facilitar a manipulação e visualização dos resultados.

A eficiência de remoção de *E. coli* foi calculada de acordo com a Equação 2, onde C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais do inóculo bacteriano, respectivamente.

$$\%\ Eficiência\ de\ remoção = \frac{C_e - C_f}{C_e} \times 100 \qquad \text{Equação (2)}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos no ensaio de adsorção. O compósito sintetizado (ZZ-AgNPs) apresentou 24,63% de eficiência para remoção de *Escherichia coli* de solução aquosa por meio do processo de adsorção. Essa eficiência também pode ser representada por uma redução de 2,21 log da população bacteriana inicial.

Tabela 1. Resultados do ensaio de adsorção de *E. coli* pelo material ZZ-AgNPs.

Amostra	*Parâmetros experimentais*				**Log_{10} unidade Redução**	**% Eficiência de remoção**
	CFU ml^{-1} controle	*Log_{10} unidade controle*	*CFU ml^{-1} final*	*Log_{10} unidade final*		
ZZ-AgNPs	**1,09E9**	**8,98**	**6,88E6**	**6,77**	**2,21**	**24,63**

Como reportado na literatura, as ZN não apresentam atividade antibacteriana (Mintcheva *et al*. 2021). Portanto, a eficiência de remoção de *E. coli* do meio aquoso foi devido à presença de Ag NPs que estavam ancoradas na superfície zeolítica. Os resultados obtidos são expressivos, visto que uma quantidade consideravelmente baixa de Ag NPs (2 mg) foram utilizadas para realizar a redução da população bacteriana.

Embora todos os processos envolvidos na inativação bacteriana pelas Ag NPs não estejam completamente compreendidos pela comunidade científica, alguns mecanismos de ação têm sido descritos na literatura (Kim *et al*., 2017).

As Ag NPs podem atuar diretamente na membrana celular bacteriana por contato físico e desencadear uma série de reações de desequilíbrio (Khan *et al.* 2011). Entretanto,

a oxidação das Ag NPs e a consequente liberação de íons Ag^+ tem sido apontado como o maior responsável pela inibição do crescimento bacteriano (Dutta e Wang, 2019).

A *E. coli* é um patógeno que causa infecções tanto em humanos quanto em animais. A presença desse microrganismo é considerada como um indicador da qualidade microbiológica da água potável destinada ao consumo humano (Arakawa *et al*., 2019). Atualmente, visando a eliminação de microrganismos da água, são empregados métodos já convencionais de desinfecção como a cloração, o tratamento com UV-C e a ozonização. Porém, essas abordagens convencionais apresentam alguns problemas como a geração de alguns subprodutos cancerígenos e o surgimento de cepas microbianas resistentes (Ivankovic *et al.,* 2019.)

Estudos em sistemas de colunas também têm sido explorados por outros autores, demonstrando a viabilidade da aplicação de zeólitas naturais funcionalizadas com nanopartículas de prata na etapa de tratamento microbiológico da água (Rashid *et al*., 2021).

4. CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou a efetividade do compósito ZZ-AgNPs na remoção de *E. coli* do meio aquoso. Portanto, a utilização de carreadores inorgânicos como as zeólitas naturais para controle e liberação de agentes biocidas se apresentam como uma ótima alternativa para a redução e controle da exposição da sociedade a este tipo de composto, incentivando o uso racional dos recursos disponíveis e evitando a contaminação do meio ambiente. Por isso, considera-se que essa abordagem seja um estímulo atrativo para o desenvolvimento de uma nova geração de materiais desinfetantes.

Além disso, a utilização de zeólitas naturais nesse processo possui vantagens econômicas devido a sua disponibilidade natural e abundância, o que pode promover a aceitação do compósito proposto em termos de aplicações industriais.

Assim, estudos futuros para investigar as variáveis do processo se tornam essenciais para dar continuidade à investigação proposta. Como por exemplo, a influência de diferentes concentrações do compósito na eficiência de remoção do inóculo. A cinética de decaimento da população bacteriana também é um parâmetro que auxilia na elucidação do processo ao longo do tempo. A efetividade biocida do compósito proposto indica possibilidade promissora contra bactérias Gram-positivas.

REFERÊNCIAS

[1] Arakawa, F. S., Shimabuku-Biadola, Q. L., de Lima Bazana, S., Silva, M. F., de Abreu Filho, B. A., Bergamasco, R. (2019). Activated carbon impregnation with Ag and Cu composed nanoparticles for *Escherichia coli* contaminated water treatment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *97*(9), 2408-2418.

[2] Dutta, P., & Wang, B. (2019). Zeolite-supported silver as antimicrobial agents. *Coordination Chemistry Reviews*, *383*, 1-29.

[3] Hrenovic, J., Milenkovic, J., Daneu, N., Kepcija, R. M., & Rajic, N. (2012). Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles supported onto natural clinoptilolite. Chemosphere, 88(9), 1103-1107.

[4] İYİGÜNDOĞDU, Z., Demirci, S., Bac, N., & ŞAHİN, F. (2014). Development of durable antimicrobial surfaces containing silver-and zinc-ion-exchanged zeolites. *Turkish Journal of Biology*, *38*(3), 420-427.

[5] Ivankovic, T., Dikic, J., du Roscoat, S. R., Dekic, S., Hrenovic, J., Ganjto, M. (2019).

[6] Removal of emerging pathogenic bacteria using metal-exchanged natural zeolite bead filter. Water science and technology, 80(6), 1085-1098.

[7] Khan, S. S., Srivatsan, P., Vaishnavi, N., Mukherjee, A., & Chandrasekaran, N. (2011). Interaction of silver nanoparticles (SNPs) with bacterial extracellular proteins (ECPs) and its adsorption isotherms and kinetics. *Journal of hazardous materials*, *192*(1), 299-306.

[8] Kim, D. H., Park, J. C., Jeon, G. E., Kim, C. S., & Seo, J. H. (2017). Effect of the size and shape of silver nanoparticles on bacterial growth and metabolism by monitoring optical density and fluorescence intensity. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, *22*, 210-217.

[9] Milenkovic, J., Hrenovic, J., Matijasevic, D., Niksic, M., Rajic, N. (2017). Bactericidal activity of Cu-, Zn-, and Ag-containing zeolites toward *Escherichia coli* isolates. Environmental Science and Pollution Research, 24, 20273-20281.

[10] Missengue, R. N., Musyoka, N. M., Madzivire, G., Babajide, O., Fatoba, O. O., Tuffin, M., & Petrik, L. F. (2016). Leaching and antimicrobial properties of silver nanoparticles loaded onto natural zeolite clinoptilolite by ion exchange and wet impregnation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, *51*(2), 97-104.

[11] Mintcheva, N., Panayotova, M., Gicheva, G., Gemishev, O., & Tyuliev, G. (2021). Effect of exchangeable ions in natural and modified zeolites on Ag content, Ag nanoparticle formation and their antibacterial activity. *Materials*, *14*(15), 4153.

[12] Montallana, A. D. S., Cruz, C. E. V., & Vasquez Jr, M. R. (2018). Antibacterial activity of copper-loaded plasma-treated natural zeolites. *Plasma Medicine*, *8*(1).

[13] Narin, G., Albayrak, Ç. B., & Ülkü, S. (2010). Antibacterial and bactericidal activity of nitric oxide-releasing natural zeolite. *Applied Clay Science*, *50*(4), 560-568.

[14] Nikolov, A., Dobreva, L., Danova, S., Miteva-Staleva, J., Krumova, E., Rashev, V., & Vilhelmova-Ilieva, N. (2023). Natural and modified zeolite clinoptilolite with antimicrobial properties: A review. *Acta Microbiologica Bulgarica*, *39*(2), 147-161.

[15] Rad, L. R., & Anbia, M. (2021). Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 106088.

[16] Rashid, I. M., Salman, S. D., & Mohammed, A. K. (2021). Removal of pathogenic bacteria from synthetic contaminated water using packed bed silver nanoparticle-coated substrates. *Energy, Ecology and Environment*, *6*, 462-468.

[17] Reed, R.W., Reed, G.B., 1948. "Drop plate"' method of counting viable bacteria." Canadian Journal of Research 26, 317–326.

[18] Singh, B. K., Lee, S., & Na, K. (2020). An overview on metal-related catalysts: metal oxides, nanoporous metals and supported metal nanoparticles on metal organic frameworks and zeolites. Rare Metals, 39, 751-766

[19] Torres-Flores, E.I., Flores-López, N.S., Martínez-Núñez, C.E., Tánori-Córdova, J.C., Flores-Acosta, M., Cortez-Valadez, M., 2021. Silver nanoparticles in natural zeolites incorporated into commercial coating: antibacterial study. Appl Phys A Mater Sci Process 127. https://doi.org/10.1007/s00339-020-04227-5

[20] Znak, Z., Zin, O., Mashtaler, A., Korniy, S., Sukhatskiy, Y., Gogate, P. R., ... & Thanekar, P. (2021). Improved modification of clinoptilolite with silver using ultrasonic radiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, *73*, 105496.

Capítulo 2

Wetlands construídos: tecnologia verde para a gestão de efluentes industriais

Josiane Rodrigues Rocha da Silva
Cleiton Campos da Silva
Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto
Jean Paulo Silva Natal

Resumo: A expansão populacional e o aumento do consumo resultam na produção massiva de compostos orgânicos e inorgânicos, causando contaminação ambiental significativa. Diversas tecnologias de remediação, como a fitorremediação, têm sido exploradas pela comunidade científica para mitigar os efeitos de poluentes persistentes. Nesse contexto, as Wetlands Construídas (WCs) destacam-se como uma alternativa viável de tratamento de efluentes industriais. Esses sistemas ecológicos utilizam processos físicos, químicos e biológicos para remover contaminantes, oferecendo vantagens como baixo custo, eficiência e simplicidade operacional. As WCs são projetadas para otimizar as reações naturais de autorregulação dos ecossistemas, promovendo a ciclagem de nutrientes e a degradação de poluentes. Existem várias configurações de WCs, como fluxo superficial, subsuperficial horizontal e vertical, cada uma com características específicas para tratar diferentes tipos de efluentes. Além disso, sistemas híbridos combinam essas configurações para melhorar a capacidade de remoção de poluentes. A aplicação de WCs no tratamento de efluentes industriais está em ascensão devido à sua eficiência e sustentabilidade. Futuras inovações incluem materiais inovadores para substratos e a engenharia genética de plantas e microrganismos. A integração com outras tecnologias de tratamento pode resultar em sistemas híbridos altamente eficientes, adaptáveis a diversos poluentes. As WCs também promovem a economia circular e a recuperação de recursos valiosos. Com o apoio governamental e a conscientização sobre seus benefícios, as WCs têm potencial para se tornar uma solução padrão no tratamento de efluentes, especialmente em um cenário de mudanças climáticas.

Palavras chaves: Sustentabilidade, Meio Ambiente, Zonas úmidas, resíduos.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento descontrolado da população mundial e ao consequente aumento do consumo de bens e serviços, um enorme volume de compostos orgânicos e inorgânicos tem sido produzidos para aplicações no setor industrial. Estudos recentes alertam que este modelo econômico tem proporcionado uma contaminação ambiental sem precedentes, incluindo riscos à saúde humana e aos ecossistemas (SILVA et al., 2019).

Diante deste cenário ambiental complexo, a comunidade científica tem investigado diversas tecnologias para a recuperação de áreas afetadas por diferentes compostos poluentes que tendem a apresentar longa permanência na natureza, como metais pesados, pesticidas e fármacos, entre outros. Devido à multiplicidade dos fatores que caracterizam os compartimentos ambientais contaminados e os poluentes, não é possível estabelecer uma metodologia única que abarque todos os cenários. Muitas vezes, o plano de remediação necessita englobar duas ou mais técnicas para garantir sua efetividade. A escolha do método de remediação envolve a avaliação de fatores como: eficiência e tempo do processo de descontaminação, simplicidade na execução, menor custo e se a técnica de remediação empregada não acarretará a produção de subprodutos ainda mais tóxicos do que a molécula inicial (SILVA et al., 2014; HASSAN et al., 2021).

Nesse contexto, a fitorremediação vem sendo amplamente discutida e aplicada. Este método consiste em um processo de seletividade natural e/ou resistência desenvolvida por espécies vegetais a determinados agentes xenobióticos (PIRES et al., 2003). A fitorremediação pode amenizar ou sanar os efeitos residuais de diversos contaminantes no solo ou na água, através da sua completa eliminação ou redução de sua toxicidade (KRUTZ et al., 2009).

No caso do tratamento de águas residuárias contaminadas, a tecnologia chamada Wetlands Construídas (WCs) tem recebido imenso destaque e se apresentado como uma alternativa bastante completa e viável de fitorremediação, visto que seus mecanismos de atuação envolvem processos físicos (filtração e sedimentação), químicos (adsorção e precipitação) e biológicos (biodegradação e fitorremediação), cumprindo as necessidades atuais de tratamento prévio dos efluentes antes de seu lançamento nos corpos hídricos (HASSAN et al., 2021; KIFLAY et al., 2021).

Desta forma o objetivo deste trabalho foi revisar aspectos relacionados utilização da tecnologia de wetlands construídos para tratamento de efluentes industriais, discorrendo sobre os benefícios deste tratamento, bem como as diversas configurações disponíveis.

2. WETLANDS CONSTRUÍDAS (WCS)

Wetlands construídas ou terras úmidas são mecanismos compostos por lagoas ou canais artificiais rasos que possuem um leito filtrante e abrigam plantas aquáticas que promovem a atenuação de diversos tipos de contaminantes que possam estar contidos no efluente (DOTRO et al., 2017).

O design desse tipo de projeto tem como foco a promoção das condições ideais que favorecem as reações naturais de autorregulação do ecossistema, permitindo a ciclagem de nutrientes dentro do sistema e a consequente degradação dos compostos poluentes em questão (WEI et al., 2020).

As WCs são tecnologias de tratamento ecologicamente corretas e sustentáveis que podem ser aplicadas para remediação de águas poluídas com diferentes características e apresentam vantagens quando comparadas às técnicas convencionais de tratamento, tais como: baixo custo de implantação e operação, simplicidade na operação e eficiência na remoção de poluentes, como os sólidos suspensos totais (SST), cargas orgânicas (DBO e DQO) e nutrientes solúveis (SEZERINO et al., 2018; KIFLAY et al., 2021). Ademais, é uma técnica robusta, pouco susceptível a variações de vazão e de concentrações do afluente (MATOS et al., 2015).

Os sistemas de WCs são concebidos de forma a replicar e otimizar os processos naturais de transformação da matéria orgânica e ciclagem de nutrientes realizados de maneira sinérgica entre plantas e microrganismos, que ocorrem em ambientes alagados, como pântanos e mangues. As WCs também podem ser aplicadas para outras finalidades, tais como: criação de habitats para animais selvagens ou espécies migratórias, controle de enchentes, retenção de sedimentos e restauração de rios urbanos poluídos (VYMAZAL, 2013; STEFANAKIS et al., 2014; SEZERINO et al., 2018).

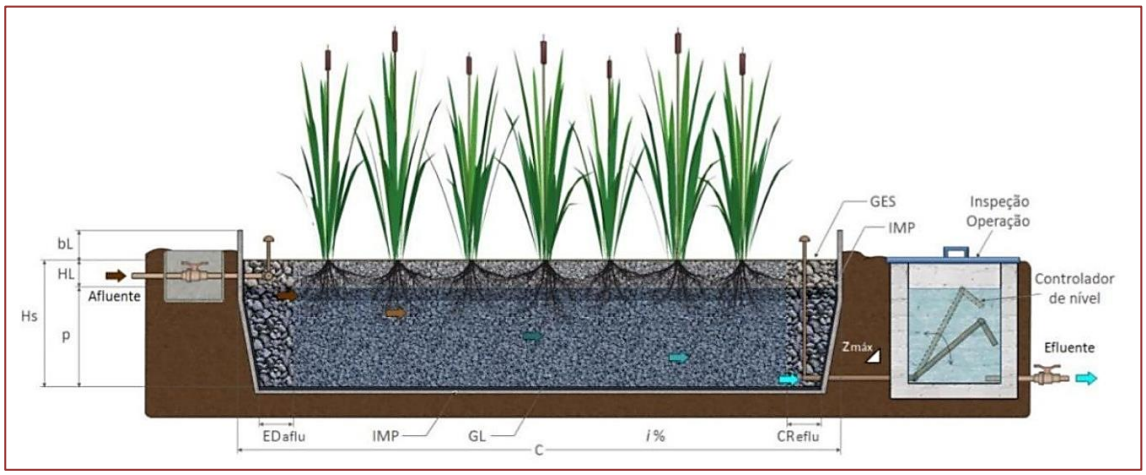
Existem diferentes configurações de Wetlands construídas para realizar o tratamento de efluentes industriais. A escolha do substrato para preenchimento do leito encontra-se na fase inicial do projeto e podem ser utilizados materiais usuais como brita e areia ou resíduos que podem ser valorizados como cascalho, escória ou bambu. Além disso, a classificação da configuração das WCs é baseada normalmente em função do sentido em que o efluente escoa no interior de cada unidade de tratamento (horizontal ou vertical), tipo de plantas utilizadas e sua disposição no sistema (flutuantes ou submersas) e o regime hidrológico do sistema (águas superficiais ou subsuperficial) (KHAN et al., 2018; SEZERINO et al., 2018). Para definição do tipo de WCs a ser utilizado deve-se avaliar a especificidade de cada sistema de tratamento de efluentes e ajustar o mais apropriado de acordo com as necessidades do projeto.

Os sistemas de WCs podem ser classificados em: wetlands construídas de fluxo superficial (WC-FS); wetlands construídas de fluxo subsuperficial (WC-FSS) e sistemas de WC híbridos. As wetlands construídas de fluxo subsuperficial ainda podem se subdividir em duas categorias: wetlands construídas de fluxo subsuperficial horizontal (WC-FSSH), onde o substrato encontra-se inundado por água, e wetlands construídas de fluxo subsuperficial vertical (WC-FSSV), onde os substratos são encharcados e drenados com uso intermitente de água no sistema (STEFANAKIS et al., 2014; WU et al., 2014; WANG et al., 2018), onde os sistemas são melhor descritos a seguir:

WC de fluxo superficial (WC-FS): o efluente possui fluxo acima da superfície, passando pelas folhas e caules, e as plantas apresentam-se enraizadas na camada de sedimento localizada na base. A incorporação de oxigênio é maior neste modelo em decorrência da exposição do efluente ao meio atmosférico. Ocorre também a exposição do efluente aos raios ultravioleta, gerando maior inativação de patógenos. Sua área aquática pode ser coberta com plantas de diferentes características como: submersas, flutuantes livres, flutuantes fixas ou macrófitas emergentes. De acordo com Stefanakis et al. (2014), a operação desse tipo de WC é similar aos wetlands naturais e contempla uma grande diversidade biológica: insetos, moluscos, aves e mamíferos, o que também amplia o potencial de exposição a patógenos por humanos ou a proliferação de vetores de doenças (International Water Association (IWA) Specialist Group 2000). Uma das desvantagens desse sistema é o fato de necessitarem de uma grande área de construção.

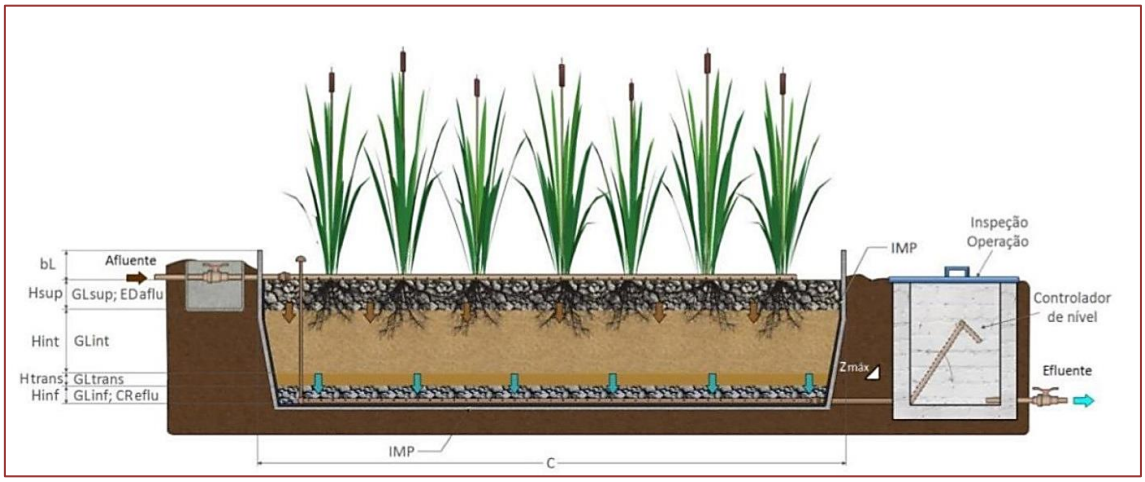
WC de fluxo subsuperficial (WC-FSS): o fluxo do efluente é mantido abaixo do nível do leito, ficando em contato com o substrato, normalmente sendo este composto por um solo poroso de rochas e cascalho (HASSAN et al., 2021). A passagem do efluente pelo substrato ocasiona o contato com bactérias facultativas e com raízes das plantas macrófitas, onde ocorre a depuração da matéria orgânica através da formação de biofilme. A proliferação de agentes patógenos e a exposição ao homem e animais são minimizadas neste sistema.

WC de fluxo subsuperficial horizontal (WC-FSSH): o efluente percorre o leito em fluxo horizontal. Nessa concepção, o efluente percorre o comprimento do sistema. Nesse sistema o tratamento da água é dado devido à interconexão de processos biológicos, químicos e físicos à medida que as águas residuais passam através de zonas aeróbicas, anaeróbicas e anóxicas. A zona aeróbia termina quando o efluente está em contato com o sistema radicular das macrófitas. Como relatado por et al. (2007), o sistema WC-FSSH requer alto investimento para implementação mesmo requerendo uma área menor para construção, quando comparado ao sistema de WC-FS.



FONTE: (SEZERINO et al., 2018)

WC de fluxo subsuperficial vertical (WC-FSSV): o sistema de wetland com fluxo vertical foi desenvolvido inicialmente por um cientista alemão, Seidel, no início dos anos 1960, como reportado por Vymazal et al. (2011). Esse tipo de wetland se tornou famoso devido ao posterior conhecimento sobre a deficiência dos WC-FSSH em termos de incapacidade de nitrificação da água residual devido à limitação da disponibilidade de oxigênio (COOPER, 1999; STEFANAKIS et al., 2014). Nesse sistema, a entrada do efluente ocorre na parte superior e a saída pela parte inferior do sistema. É construído em superfície plana e as macrófitas são plantadas na superfície superior do reator, assim seu sistema radicular infiltra nas camadas inferiores. Nos sistemas de WC-FSSV, a água a ser tratada é aplicada de modo intermitente em ciclos que inundam e drenam o substrato através da gravidade, elevando a taxa de oxigenação no sistema e melhorando a eficiência do tratamento biológico (ZHAO et al., 2004; VYMAZAL et al., 2008; LI et al., 2015). Esse tipo de wetland permite que altos volumes de água possam ser tratados por metro quadrado, sendo apropriado para a aplicação na agroindústria que necessita de grandes volumes de água para irrigação (VYMAZAL et al., 2006; FAN et al., 2012; SONG et al., 2015).



FONTE: (SEZERINO et al., 2018)

Os sistemas de wetlands ainda podem ser híbridos, misturando modalidades. Isso é feito a fim de otimizar a capacidade de remoção de poluentes ao combinar as características das diferentes configurações (KHAN et al., 2018).

3. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA APLICAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES PELO SISTEMA WCS

O sistema de WCs, é um tratamento ecologicamente correto e sustentável, pode ser aplicado para remediação de águas poluídas com diferentes características e apresentam vantagens quando comparadas às técnicas convencionais de tratamento, como: baixo custo de implantação e operação, simplicidade na operação e eficiência na remoção de poluentes, como os sólidos suspensos totais (SST), cargas orgânicas (DBO e DQO) e nutrientes solúveis (Sezerino et al., 2018).

Contudo, apesar das muitas vantagens da implantação de WCs, para Platzer et al. (2016) os problemas mais corriqueiros encontrados em projetos de WC são: demandam grandes áreas o que dificulta a sua implantação em grandes centros urbanos, necessidade de manejo constante das macrófitas, longo período para adaptação das plantas ao leito, e ainda, os sistemas de fluxo superficial estão suscetíveis à proliferação de vetores e incidência na produção de odores devido à lâmina d'água que se mantêm exposta. Além disso, deve-se levar em conta que a inserção de espécies que não sejam nativas do local pode trazer um desequilíbrio para o ecossistema (GUILTTONNY et al., 2015).

4. PERSPECTIVAS FUTURAS PARA UTILIZAÇÃO DE WETLANDS CONSTRUÍDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A aplicação de WCs no tratamento de efluentes industriais tem ganhado destaque nos últimos anos devido à sua eficiência, sustentabilidade e baixo custo operacional. À medida que a pressão por práticas ambientais mais responsáveis aumenta, a adoção de tecnologias verdes como os WCs se torna cada vez mais relevantes.

O avanço das tecnologias de wetlands construídos promete melhorar a eficiência na remoção de poluentes e ampliar a gama de contaminantes tratados. Pesquisas focadas em materiais inovadores para substratos, como carvão vegetal e outros resíduos

orgânicos, podem aumentar a capacidade de adsorção e degradação de poluentes. Além disso, a engenharia genética de plantas e microrganismos pode resultar em espécies com maior resistência e capacidade de remediação.

A integração de WCs com outras tecnologias de tratamento de efluentes, como processos de membrana, biorreatores e tratamentos avançados de oxidação, pode proporcionar sistemas híbridos altamente eficientes. Essa abordagem combinada permite que os WCs atuem como uma etapa de polimento, removendo contaminantes que outras tecnologias não conseguem tratar de maneira eficiente.

A diversidade de configurações de wetlands construídos permite sua adaptação a diferentes tipos de efluentes industriais, incluindo aqueles de setores como agroindústria, petroquímica, farmacêutica e têxtil. Cada setor apresenta desafios específicos em termos de poluentes, e os WCs podem ser ajustados para lidar com esses contaminantes específicos, aumentando sua aplicabilidade e eficácia.

Os wetlands construídos são uma ferramenta valiosa na promoção da sustentabilidade e da economia circular. Ao tratar efluentes industriais, esses sistemas não apenas mitigam a poluição, mas também permitem a recuperação de recursos valiosos, como nutrientes que podem ser reutilizados na agricultura. A adoção crescente de práticas de economia circular incentiva a utilização de WCs como uma solução sustentável e economicamente viável.

À medida que as regulamentações ambientais se tornam mais rigorosas, a demanda por tecnologias de tratamento de efluentes eficientes e sustentáveis aumenta. Governos e órgãos reguladores estão cada vez mais incentivando o uso de tecnologias verdes, oferecendo subsídios e incentivos fiscais para a implementação de sistemas de wetlands construídos. Esse apoio governamental pode acelerar a adoção de WCs em larga escala.

A conscientização sobre os benefícios dos wetlands construídos é crucial para sua adoção generalizada. Iniciativas educacionais, workshops e programas de treinamento para profissionais da indústria e gestores ambientais podem disseminar conhecimento sobre essa tecnologia. A promoção de casos de sucesso e estudos de impacto positivo também pode incentivar a aceitação e implementação de WCs.

As mudanças climáticas apresentam novos desafios para a gestão de efluentes, como variações na quantidade e qualidade da água disponível. Os wetlands construídos são resilientes e adaptáveis a essas variações, oferecendo uma solução robusta para o tratamento de efluentes em um cenário de mudanças climáticas. Sua capacidade de operar em condições variadas e de suportar eventos climáticos extremos os torna uma escolha estratégica para o futuro.

5. CONCLUSÃO

As perspectivas futuras para a utilização de wetlands construídos no tratamento de efluentes industriais são promissoras. Com inovações tecnológicas, integração com outras tecnologias, adaptação a diversos setores, promoção da sustentabilidade, apoio governamental e conscientização crescente, os WCs têm o potencial de se tornar uma solução padrão no tratamento de efluentes. A resiliência dessas tecnologias frente às mudanças climáticas reforça sua relevância e importância para um futuro mais sustentável e ambientalmente responsável.

REFERENCIAS

[1] COOPER, P. A review of the design and performance of vertical-flow and hybrid reed bed treatment systems. **Wat Sci Technol**, v.40, p.1-9, 1999.

[2] DOTRO, G.; LANGERGRABER, G.; MOLLE, P.; NIVALA, J.; PUIGAGUT, J.; STEIN, O.; VON SPERLING, M. **Biol. Wast. Treat. Ser.** – Treatment Wetlands. Publicado por IWA**,** Chennai, Índia, v.7. 172p, 2017

[3] FAN, J.; LIANG, S.; ZHANG, B. Enhanced organics and nitrogen removal in batch-operated vertical flow constructed wetlands by combination of intermittent aeration and step feeding strategy. **Environm. Sci Pollut Res**, v.20, p.2448-2455, 2012.

[4] GUILTTONNY-PHILIPPE, A.; PETIT, M. E.; MASOTTI, V.; MONNIER, Y.; MALLERET, L.; COULOMB, B.; LAFFRONT-SCHWOB, I. Selection of wilde macrophytes for use in constructed wetlands for phytoremediation of contaminant mixtures. **J. of Envir. Manag.** v.147, p.108-123, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.09.009

[5] HASSAN, I.; CHOWDHURY, S. R.; PRIHARTATO, P. K.; RAZZAK, S. A. Wastewater Treatment Using Constructed Wetland: **Current Trends and Future Potential Process**, v.9, n.11, p.1917, 2021.

[6] KHAN, H. N.; FAISAL, M. Phytoremediation of industrial wastewater by hydrophytes. In Phytoremediation, **Spr. Cham**. p. 179 -200, 2018.

[7] KIFLAY, E.; SELEMANI, J.; NJAU, K. Integrated constructed wetlands treating industrial wastewater from seed production. **Water Pract. & Techn**. v.16, n.2, p. 504-515, 2021. https://doi.org/10.2166/wpt.2021.008.

[8] KRUTZ, L. J.; BURKE, I. C.; REDDY, K. N.; ZABLOTOWICZ, R. M.; PRICE, A. Enhanced atrazine degradation: evidence for reduced residual weed control and a method for identifying adapted soils and predicting herbicide persistence. **Weed Science**, v.57, n.4, p.427-434, 2009.

[9] LI, C.; WU, S.; DONG, R. Dynamics of organic matter, nitrogen and phosphorus removal and their interactions in a tidal operated constructed wetland. **J. of Environ. Manag.** v.151, p.310-316, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.011

[10] MATOS, M. P.; VON SPERLING, M.; MATOS, A. T.; PASSOS, R. G. Uso de traçador salino para avaliação da colmatação e das condições hidrodinâmicas em sistemas alagados construídos de escoamento horizontal subsuperficial. **Eng. Agríc.** Jaboticabal, v.35, n.6, p.1137-1148, 2015. https://doi.10.1590/1809-4430

[11] PIRES, F. R.; SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; PROCÓPIO, S. O.; FERREIRA, L. R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.335-341, 2003.

[12] Sezerino, P. H.; Rousso, B. Z; Pelissa R. C.; Santos, M. O; Freitas, M. N.; Fechine, V. Y.; Lopes, A. M. B. **Wetlands Construídos aplicados no tratamento de esgoto sanitário: recomendações para implantação e boas práticas de operação e manutenção**. Tubarão: Fundação Nacional da Saúde - Funasa, 2018. 56 p

[13] SILVA, B. H.; PIRES, L. J. Utilização de adsorvente natural da Amazônia como bioadsorvente para remoção de metais em soluções aquosas. **Revista Acadêmica Discente de Marabá**, n.3, 2014.

[14] SILVA, T. J.; HANSTED, F.; TONELLO, P. S.; GOVEIA, D. Fitorremediação de Solos Contaminados com Metais: Panorama Atual e Perspectivas de uso de Espécies Florestais. **Rev. Virtual Quim.** n.11, v.1, p.18-34, 2019.

[15] SONG, X.; DING, Y.; WANG, Y.; WAN, W.; WANG, G.; ZHOU, B. Comparative study of nitrogen removal and bio-film clogging for three filter media packing strategies in vertical flow constructed wetlands. **Ecol Eng.** v.74, p.1-7, 2015.

[16] STEFANAKIS. A.; AKRATOS, C. S.; TSIHRINTZIS, V. A. **Vertical flow constructed wetlands: eco-engineering systems for wastewater and sludge treatment**. Newness, Oxford, 2014.

[17] TSIHRINTZIS, V. A.; AKRATOS, C. S.; GIKAS, G. D.; KARAMOUZIS, D.; ANGELAKIS, A. Performance and cost comparison of a FWS and a VSF constructed wetland system. **Environ Technol**. v.28, p.621-628, 2007.

[18] VYMAZAL J. Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: a review. **Ecol. Eng.** v.61, p.582-592, 2013. https://doi.10.1016/j.ecoleng.2013.06.023

[19] VYMAZAL J, KRÖPFELOVÁ L. Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow. **Sprin. Sci. + Bus. Media,** Dordrech, 2008.

[20] VYMAZAL, J.; KRÖPFELOVÁ L. A. three-stage experimental constructed wetland for treatment of domestic sewage: first 2 years of operation. **Ecol. Eng.** v. 37, p.90-98, 2011. https://doi.10.1016/j.ecoleng.2010.03.004

[21] VYMAZAL, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: a review. **Ecol Eng**. v.73, p.724-751, 2014.

[22] VYMAZAL, J.; GREENWAY, M.; TONDERSKI, K. **Constructed wetlands for wastewater treatment, ecological studies**. Berlin: Springer-Verlag, 2006.

[23] WANG, M.; ZHANG, D.; DONG, J.; TAN, S. K. Application of constructed wetlands for treating agricultural runoff and agro-industrial wastewater: a review. Hydrobiologia, v.805, n.1, p.1-31, 2018.

[24] WEI, Z.; LE, Q. V.; PENG, W.; YANG, Y.; YANG, H.; GU H.; LAM, S. S.; SONNE, C. A review on phytoremediation of contaminants in air, water and soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.403, 2021.

[25] WU, S.; KUSCHK, P.; BRIX, H.; VYMAZAL, J.; DONG, R. Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: a nitrogen and organic matter targeted review. **Wat Res**. v.57, p.40-55, 2014.

[26] ZHOU, X.; WANG, X.; ZHANG, H.; WU, H. Enhanced nitrogen removal of low C/N domestic wastewater using a biocharamended aerated vertical flow constructed wetland. **Bioresource Technology**, p.269-275, 2017.

Capítulo 3

Nanopartículas de cobre como agente antibacteriano para o tratamento de água

Jumara Silva de Sousa
Jayana Freitas Resende
Jean Paulo Silva Natal
Rosângela Bergamasco
Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Resumo: A água é um recurso de fundamental importância para a humanidade e que se tornou uma preocupação crescente em razão da escassez. Aliado a esse fator encontra-se o controle biológico que é um desafio em vista da resistência que os microrganismos apresentam em relação aos antibióticos. Essa realidade influencia na saúde da população, uma vez que os patógenos podem ser veiculados através dos sistemas de tratamento de água. Portanto, o estudo e implementação de meios alternativos tornou-se uma necessidade. Neste aspecto, as nanopartículas de óxido de cobre ganham ênfase por suas propriedades antibacterianas, tamanho de partícula e baixo custo. Este estudo demonstrou a importância das nanopartículas de óxido de cobre como agentes antibacterianos no tratamento de água.

1. INTRODUÇÃO

A decomposição da água por microrganismos constitui uma elevada preocupação a saúde pública (Hanif et al., 2024). Para isso, o controle de doenças é comumente realizado com o uso de antibióticos, porém, a utilização recorrente desse medicamento pode resultar na disseminação de bactérias resistentes a esses fármacos (Nasri et al., 2024). Diante disso, a busca por tratamentos alternativos, como por exemplo, a utilização de nanopartículas, tornou-se uma necessidade.

As nanopartículas, de modo geral, variam de um a cem nanômetros e apresentam propriedades elétricas e visuais diferentes quando comparadas com materiais a granel ou átomos individuais em razão da maior relação superfície volume e das interações eletrodinâmicas (Sharma et al., 2024). Elas podem ser produzidas por meio de diferentes técnicas, por métodos químicos, físicos e verdes, tais como por precipitação, decomposição de vapor químico, hidrotérmico e revestimento por centrifugação sol-gel (Kasthuri et al., 2024; Mullaivendhan et al., 2024).

Nos últimos anos, as nanopartículas de óxido metálicos têm ganhado destaque dado as várias características físico-químicas e aplicações em diferentes campos (Roy et al., 2023). Óxido de cobre (CuO) é um óxido metálico de transição, semicondutor, que possui propriedades fotovoltaicas, alta estabilidade e antibacterianas (Liu et al., 2024). Na forma de nanopartículas, o CuO destaca-se em razão de serem biocompatíveis, possuirem baixa toxicidade, pequeno tamanho de partícula e alta área superficial (Dejene et al., 2024).

Além disso, os nanomateriais a base de cobre revelara ter um alto potencial em diferentes áreas de aplicação, como na preservação de alimentos, nano inseticidas, filtros antivirais, sensores, engenharia de tecidos, cicatrização de feridas e no tratamento de água (Bejan et al., 2024). No tratamento de água, a funcionalização dos materiais com metais tornou-se uma proposta interessante diante da necessidade de tratamento alternativos.

A utilização de metais na funcionalização de materiais possibilita a utilização desses como agente em tratamentos que tem por objetivo a inibição de bactérias, uma vez que possuem atividade antibacterianas. As nanopartículas de cobre (NpsCu) representam uma alternativa promissora na remediação de água contaminada por bactérias, pois, além de ser um agente antibacteriano, é uma proposta de baixo custo. Neste aspecto, este capítulo tem como objetivo investigar a aplicação das nanopartículas de óxido de cobre como agente antibacterianos com ênfase no tratamento de água.

2. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR BACTÉRIAS

A contaminação de água potável por microrganismos, principalmente por bactérias patogênicas, assim como por bactérias resistentes a antibióticos tornou-se uma preocupação frequente, uma vez que grande parte dos problemas de saúde estão relacionados a água contaminada (Kalu et al., 2024). Patógenos transmitidos através da água são capazes de causar sintomas graves, podendo levar a síndrome hemolítico-urêmica, com risco de morte em casos extremos (Chabi et al., 2024).

Uma variedade de bactérias pode ser encontrada na água, tais como *Vibrio cholerae*, *Escherichia coli* e *Salmonella typhi*, as quais são bactérias gram-negativas patogênicas e que estão associadas a doenças como diarreia, cólera e febre tifoide

(Kristanti et al., 2022). Ademais, outras bactérias como *Legionella pneumophila*, *Helicobacter pylori*, entre outras, também podem ser veiculadas através da água.

A *Vibrio cholerae*, patógeno causador da cólera, provoca rapidamente uma diarreia capaz de colocar em risco a vida do indivíduo em virtude da perda de fluidos e sais, além de favorecer a transmissão entre indivíduos através da água contaminada (Tortora; Funke; Case, 2012). A *Salmonella typhi* é um patógeno potencialmente grave e fatal, ocasionador da febre tifoide em humanos que pode ser veiculado através de alimentos e água contaminada (Abro et al., 2024). Já a *Escherichia coli* é uma bactéria encontrada naturalmente no sistema gastrointestinal dos humanos, mas que podem ser patogênicos, dado que são capazes de produzir toxinas que provocam desde dores estomacais a casos extremos de enterite hemorrágica (Pebdeni et al., 2022).

A presença de *Helicobacter pylori* na água pode resultar em úlceras pépticas e gastrite crônica (Watson et al., 2004). Outra bactéria que causa sérios problemas saúde humana é a *Legionella pneumophila*, uma bactéria gram-negativa que causa a doença do legionário, uma forma grave de pneumonia (Párraga-Niño et al., 2018).

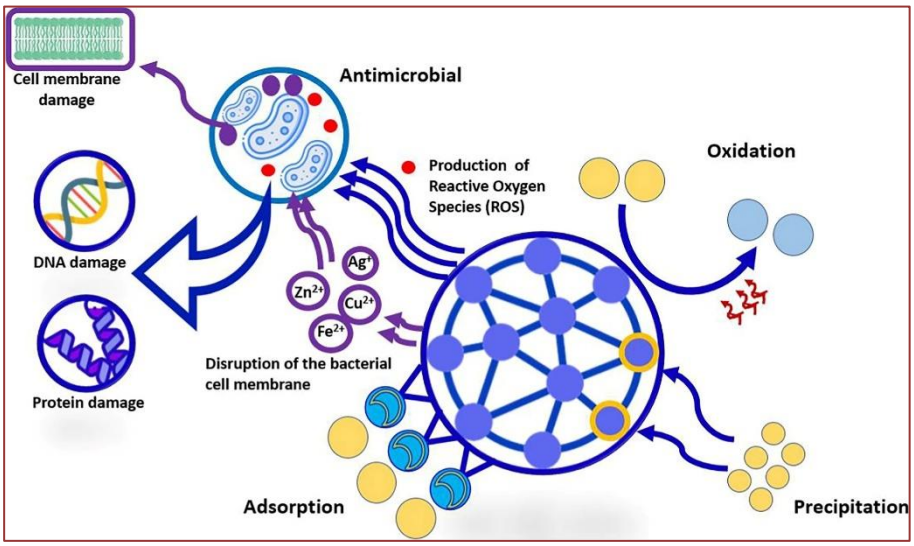
Em estudos realizados por Black e Finch (1993), dentre uma variedade de bactérias, o patógeno mais frequentemente encontrado em água é *Escherichia coli*, o que não se difere da atualidade, visto que a presença ou ausência dessa bactéria é utilizada como indicador da potabilidade da água quanto a presença de microrganismos patogênicos. Diante deste cenário, é possível destacar que o controle das bactérias é um fator importante na saúde pública. Isso torna a busca por novas metodologias de controle bacteriano uma necessidade cada vez mais recorrente, principalmente diante da escassez de água potável.

3. MECANISMO DE AÇÃO

Para a nanopartículas, o mecanismo de ação antibacteriana ocorre através da ruptura da membrana, geração de ROS, penetração da membrana celular por íons metálicos e o desencadeamento de efeitos antibacterianos no interior celular, abrangendo interações com o DNA e proteínas (Kristanti et al., 2022). Neste aspecto, a utilização de nanopartículas metálicas com capacidade antibacteriana, como as nanopartículas a base de cobre, tem se destacado no controle de bactérias patogênicas em razão do seu baixo custo e eficiência de inibição (Habibah et al., 2024). A Fig. 1 representa o mecanismo de ação das nanopartículas frente as bactérias no tratamento de água.

As nanopartículas de óxido de cobre (NpsCuO) atuam por diversos mecanismos antibacterianos, a saber, interrompendo a replicação do RNA e DNA, promovendo o estresse oxidativo através da produção de radicais livres e modulação das vias de transdução de sinal (Geremew et al., 2024).

Fig. 1. Mecanismo de ação das nanopartículas.



Fonte: Kristanti et al., 2022.

Segundo Raffi et al. (2010), o mecanismo de ação das NpsCu ocorrem quando íons de cobre são liberados das NpsCu, podendo causar adesão e bioatividade por atração eletrostática, visto que os peptidoglicanos presentes nas células bacterianas são moléculas com cargas negativas e podem ser ligar aos íons Cu^{2+} em meio líquido e alcançar a membrana plasmática.

4. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA

As nanopartículas metálicas antibacterianas, quando comparadas com outros materiais, previnem a formação de biofilmes em substratos e também inibem o crescimento bacteriano por meio da liberação das nanopartículas ou íons e, dessa maneira, impedem a reprodução bacteriana (Ma et al., 2017).

Os metais e óxido metálicos são conhecidos por sua atividade antibacteriana (Priyadarshi et al., 2022). Destes, o cobre é um metal abundante e de baixo custo que em determinadas concentrações é capaz de inibir o crescimento bacteriano (Arjunan et al., 2017). Na forma de nanopartículas, o cobre destaca-se em relação aos demais nanopartículas metálicas por sua considerável acessibilidade, disponibilidade e preço baixo, além de possuir interessantes características hidrofílicas, físicas e químicas (Ranjbaran et al., 2024).

Sivaraj et al. (2014) relatam atividade antibacteriana eficaz em sua pesquisa contra *Echerichia coli* utilizando NpsCuO. Qona'ah et al. (2023) também testaram nanopartículas de CuO, mas na forma coloidal, contra *Echerichia coli*, os quais obtiveram um tamanho de NpsCuO inferior às nanopartículas de dióxido de estanho, favorecendo a penetração dessas nanopartículas nas bactérias.

Estudos realizados por Ahmad et al. (2024), investigaram o efeito das nanopartículas de CuO contra bactérias gram-negativas e enfatizaram que estas são mais passíveis às propriedades antibacterianas em virtude da diferença na estrutura da parede celular, fisiologia celular e nível de contato com o CuO. Além disso, eles salientaram que o

menor tamanho e a morfologia das NpsCuO favorecerem o aumento da atividade antibacteriana.

Mathimaran et al. (2024) verificaram a eficiência de nanopartículas de quatro metais (Ag_2O, ZnO, CuO e Au), contra diferentes bactérias resistentes à antibióticos comuns. Os autores destacaram que as de CuO apresentaram uma melhor resposta antibacteriana em comparação com as de óxido de prata, tornando-a uma sugestão no tratamento de água. Isso demonstra que mesmo a prata sendo um dos agentes antibacterianos mais conhecidos, o cobre pode ser uma outra alternativa mais barata e menos tóxica em substituição a prata.

Nesse sentido, a utilização desses metais na forma de nanopartículas como agentes antibacterianos em tratamentos de água representa uma notável alternativa para o controle de bactérias patogênicas.

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Dessa forma, é importante destacar a importância do tratamento de água consumida e veiculada para a população. Nesse contexto as nanopartículas possuem propriedades antimicrobianas excepcionais, capazes de eliminar uma ampla gama de bactérias patogênicas. A eficácia das nanopartículas de cobre na desinfecção da água oferece uma solução eficiente e potencialmente mais sustentável em comparação aos métodos tradicionais, como a cloração, que pode gerar subprodutos prejudiciais. Além disso, a aplicação de nanopartículas de cobre pode ser integrada em sistemas de filtração existentes, ampliando sua viabilidade prática. Portanto, a incorporação de tecnologias baseadas em nanopartículas de cobre representa um avanço significativo na garantia de água potável segura, contribuindo para a melhoria da saúde pública e a redução dos impactos das doenças transmitidas pela água.

Para o futuro, é fundamental o investimento em pesquisas e desenvolvimento a respeito das bactérias recorrentes em meios hídricos, assim como também o estudo aprofundado da eficiência das nanopartículas de óxido de cobre no controle, inibição e remoção de diferentes bactérias patogênicas em água contaminada, principalmente diante da crescente demanda por água potável e da busca de uma melhor qualidade de vida da população.

REFERÊNCIAS

[1] Abro, U. A., Bano, S., Tunio, S. A., & Abassi, S. M. (2024). Antibiotic resistance trends in high-risk lineages of Salmonella enterica serovar Typhi: A study spanning pre to post COVID-19 pandemic. Infection, Genetics and Evolution, 105632.

[2] Ahmad, A., Khan, M., Osman, S. M., Haassan, A. M., Javed, M. H., Ahmad, A., ... & Luque, R. (2024). Benign-by-design plant extract-mediated preparation of copper oxide nanoparticles for environmentally related applications. Environmental Research, 247, 118048.

[3] Arjunan, N., Singaravelu, C. M., Kulanthaivel, J., & Kandasamy, J. (2017). A potential photocatalytic, antimicrobial and anticancer activity of chitosan-copper nanocomposite. International journal of biological macromolecules, 104, 1774-1782.

[4] Bejan, A., Anisiei, A., Andreica, B. I., Rosca, I., & Marin, L. (2024). Chitosan nanofibers encapsulating copper oxide nanoparticles: A new approach towards multifunctional ecological membranes with high antimicrobial and antioxidant efficiency. International Journal of Biological Macromolecules, 260, 129377.

[5] Black, E. K., & Finch, G. R. (1993). Detection and occurrence of waterborne bacterial and viral pathogens. Water environment research, 65(4), 295-300.

[6] Chabi, K., Ye, C., Yan, W., Li, J., Kiki, C., Xianzhong, L., ... & Yu, X. (2024). Removing bacteria contaminants from raw surface water using multiple barriers pilot-scale reactor: sand filtration, activated carbon, and advanced oxidation processes. Biochemical Engineering Journal, 204, 109246.

[7] Dejene, A., Bogale, R. F., Yadeta, L., Gendo, K. M., Kenasa, G., & Berhanu, A. L. (2024). Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using Clausena anisata leaf and Euphorbia abyssinica bark extracts and its comparative study of antibacterial activities. Results in Chemistry, 8, 101569.

[8] Geremew, A., Palmer, L., Johnson, A., Reeves, S., Brooks, N., & Carson, L. (2024). Multi-functional copper oxide nanoparticles synthesized using Lagerstroemia indica leaf extracts and their applications. Heliyon, 10(9).

[9] Habibah, F. F. et al. Green synthesis of copper ions nanoparticles functionalized with rhamnolipid as potential antibacterial agent for pathogenic bacteria. Heliyon, v. 10, n. 1, 15 jan. 2024.

[10] Hanif, A., Nakano, Y., & Matsushima, M. (2024). The benefit of clean water on child health: An empirical analysis with specific reference to Escherichia Coli water contamination. Water Resources and Economics, 100249.

[11] Kalu, C. M., Mudau, K. L., Masindi, V., Ijoma, G. N., & Tekere, M. (2024). Occurrences and implications of pathogenic and antibiotic-resistant bacteria in different stages of drinking water treatment plants and distribution systems. Heliyon.

[12] Kasthuri, K., Kumar, J. K., Rajkumar, P., Kalpana, S., & Balasubramani, V. (2024). Feasible antibacterial nanomaterials: Copper oxide nanoparticles synthesized using dandelion leaf extract. Inorganic Chemistry Communications, 112804.

[13] Kristanti, R. A., Hadibarata, T., Syafrudin, M., Yılmaz, M., & Abdullah, S. (2022). Microbiological contaminants in drinking water: Current status and challenges. Water, Air, & Soil Pollution, 233(8), 299.

[14] Liu, H., Wang, S., Zhuo, R., Duan, Y., Wang, J., Li, Y., & Yang, J. (2024). Size-controlled synthesis of copper oxide nanoparticles with a supercritical hydrothermal synthesis method. Powder Technology, 119803.

[15] Ma, W., Soroush, A., Luong, T. V. A., & Rahaman, M. S. (2017). Cysteamine-and graphene oxide-mediated copper nanoparticle decoration on reverse osmosis membrane for enhanced anti-microbial performance. Journal of colloid and interface science, 501, 330-340.

[16] Mathimaran, A., Pandian, C. J., Sappanimuthu, P., Kirshnakumar, H., Amala, M., Veerapandiyan, M., ... & Jeyaraman, J. (2024). Synthesis of multifunctional silver oxide, zinc oxide, copper oxide and gold nanoparticles for enhanced antibacterial activity against ESKAPE pathogens and antioxidant, anticancer activities using Momordica cymbalaria seed extract. Materials Today Communications, 39, 108838.

[17] Mullaivendhan, J., Akbar, I., Ahamed, A., & Alodaini, H. A. (2024). Synthesis rifaximin with copper (Rif-Cu) and copper oxide (Rif-CuO) nanoparticles Considerable dye decolorization: An application of aerobic oxidation of eco-friendly sustainable approach. Heliyon, 10(4).

[18] Nasri, N., Mansouri-Tehrani, H. A., Dini, G., & Keyhanfar, M. (2024). Synthesis of Alga-Coated Copper Oxide Nanoparticles with Potential Applications in Shrimp Farming. Fish & Shellfish Immunology, 109754.

[19] Párraga-Niño, N., Quero, S., Ventós-Alfonso, A., Uria, N., Castillo-Fernandez, O., Ezenarro, J. J., ... & Sabrià, M. (2018). New system for the detection of Legionella pneumophila in water samples. Talanta, 189, 324-331.

[20] Pebdeni, A. B., Roshani, A., Mirsadoughi, E., Behzadifar, S., & Hosseini, M. (2022). Recent advances in optical biosensors for specific detection of *E. coli* bacteria in food and water. Food Control, 135, 108822.

[21] Priyadarshi, R., Roy, S., Ghosh, T., Biswas, D., & Rhim, J. W. (2022). Antimicrobial nanofillers reinforced biopolymer composite films for active food packaging applications-a review. Sustainable Materials and Technologies, 32, e00353.

[22] Qona'ah, A., Suliyanti, M. M., Hidayanto, E., & Khumaeni, A. (2023). Characteristics of copper oxide and tin oxide nanoparticles produced by using pulsed laser ablation method and their application as an antibacterial agent. Results in Chemistry, 6, 101042.

[23] Raffi, M., Mehrwan, S., Bhatti, T. M., Akhter, J. I., Hameed, A., Yawar, W., & ul Hasan, M. M. (2010). Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against Escherichia coli. Annals of microbiology, 60, 75-80.

[24] Ranjbaran, N., Akbari, A., Yegani, R., Roghani-Mamaqani, H., & Chapalaghi, M. (2024). Graphene oxide decorated copper nanoparticles embedded polysulfone nanocomposite membrane: Anti-bacterial, organo-bio fouling evaluation in pharmaceutical wastewater treatment via MBR. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

[25] Roy, A. P., Mitra, S., Sarkar, S., Sahu, R., Nandi, G., Karunakaran, G., ... & Paul, P. (2023). Biofabrication of ecofriendly copper oxide nanoparticles and their applications in breast cancer therapy. Inorganic Chemistry Communications, 111917.

[26] Sharma, P., Ganguly, M., Doi, A., & Sahu, M. (2024). Recent advances in the application of copper nanocluster and copper nanoparticle in water for heavy metals detection: A review. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 100970.

[27] Sivaraj, R., Rahman, P. K., Rajiv, P., Narendhran, S., & Venckatesh, R. (2014). Biosynthesis and characterization of Acalypha indica mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 129, 255-258.

[28] Tortora, G. J., Funke, B. R., & Case, C. L. (2012). Microbiologia-10ª Edição. Artmed Editora.

[29] Watson, C. L., Owen, R. J., Said, B., Lai, S., Lee, J. V., Surman-Lee, S., & Nichols, G. (2004). Detection of Helicobacter pylori by PCR but not culture in water and biofilm samples from drinking water distribution systems in England. Journal of Applied Microbiology, 97(4), 690-698.

[30] Habibah, F. F., Rizki, W. O. S., Ivansyah, A. L., Astuti, D. I., & Hertadi, R. (2024). Green synthesis of copper ions nanoparticles functionalized with rhamnolipid as potential antibacterial agent for pathogenic bacteria. Heliyon, 10(1).

Capítulo 4

Funcionalização de zeolitas naturais com nanopartículas de óxido de zinco para remoção de fármaco do meio aquoso

Laiza Bergamasco Beltran
Anna Carla Ribeiro
Jean Paulo Silva Natal
Nicole Novelli do Nascimento
Felipe Burali Bergamasco
Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Resumo: A pandemia de COVID-19 provocou um aumento na demanda por diversos medicamentos, incluindo a cloroquina. No entanto, os métodos convencionais de tratamento de água se mostraram inadequados para eliminar completamente esses contaminantes, evidenciando a necessidade de técnicas avançadas. Este estudo teve como objetivo principal o desenvolvimento de um material adsorvente inovador, por meio da funcionalização de zeolitas naturais do tipo clinoptilolita, utilizando um processo de síntese ambientalmente sustentável que envolve o extrato da casca da planta Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) para a produção de nanopartículas de zinco. Os ensaios de adsorção em batelada identificaram a melhor capacidade de adsorção com 0,06 g de adsorvente, em pH natural da solução removendo 83,34% da cloroquina.

Palavras-chave: Adsorção, nanopartículas, fármacos.

1. INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes emergentes na água, especialmente fármacos, tem se tornado uma preocupação crescente para a saúde pública e ambiental. Contaminantes emergentes são substâncias que não são tradicionalmente monitoradas no meio ambiente, mas que têm o potencial de causar efeitos adversos significativos. Entre esses contaminantes, os fármacos, como antibióticos, analgésicos, hormônios e outros produtos farmacêuticos, são frequentemente detectados em corpos d'água devido ao descarte inadequado, excreção humana e animal, e efluentes industriais e hospitalares (Cusioli et al., 2021; De Lima Barizão et al., 2020; Mohammadzadeh et al., 2023).

O tratamento de água para remoção desses contaminantes emergentes é um campo em rápida evolução que busca desenvolver e implementar tecnologias eficazes para garantir a segurança hídrica. As estações de tratamento de água convencionais nem sempre são eficazes na remoção de fármacos, o que exige a adoção de métodos avançados de tratamento (Sankar et al., 2014; Vidovix et al., 2019). Nesse cenário, a adsorção se destaca como uma alternativa promissora devido à sua eficiência, baixo custo e simplicidade, especialmente quando utilizados materiais como zeólitas naturais, que possuem alta área de superfície e capacidade de troca iônica (Amaliyah et al., 2020; Ighalo et al., 2021).No entanto, a funcionalização das zeólitas com nanopartículas metálicas pode ser realizada para melhorar a capacidade de adsorção de certos compostos orgânicos, como os fármacos (König et al., 2020).

A síntese verde de nanopartículas tem emergido como uma abordagem inovadora e sustentável no campo da nanotecnologia, promovendo a utilização de recursos naturais e processos ecologicamente corretos. Entre as diversas fontes naturais, o extrato de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), uma planta nativa do Brasil conhecida por suas propriedades medicinais, tem se destacado como um agente redutor e estabilizador na síntese de nanopartículas (Amaliyah et al., 2020; Nagar & Devra, 2018).

Especificamente, a utilização do extrato de barbatimão na síntese de nanopartículas de zinco (ZnNPs) representa uma alternativa ecológica e eficiente para a produção desses nanomateriais. O barbatimão contém uma variedade de compostos bioativos, como taninos e flavonoides, que facilitam a redução de íons metálicos e a estabilização das nanopartículas formadas. Esta abordagem não apenas minimiza o uso de substâncias químicas tóxicas, mas também agrega valor ao aproveitamento de recursos vegetais abundantes (Bibi et al., 2019; Khani et al., 2018).

As nanopartículas de zinco sintetizadas por métodos verdes têm mostrado grande potencial na remoção de fármacos da água, atuando como adsorventes eficazes e catalisadores para a degradação de contaminantes emergentes. A aplicação dessas ZnNPs para tratar água contaminada com resíduos farmacêuticos pode ser uma solução promissora para mitigar os impactos ambientais e proteger a saúde pública(Manjunath Hulikere & Joshi, 2019; Naimi-Shamel et al., 2019).

Dessa forma, a síntese verde utilizando o extrato de barbatimão para a produção de nanopartículas de zinco combina inovação tecnológica com sustentabilidade ambiental, abrindo novos caminhos para a purificação da água e a preservação dos recursos naturais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO DO EXTRATO DA CASCA DO CAULE DO BARBATIMÃO

Cascas secas foram obtidas no comércio local de Maringá – PR (Ah! Natu – lote BR102020JB) e para a realização do extrato adotou-se a metodologia proposta por Lopes et al., 2005. 900 g das cascas foram adicionadas a 9 L de solvente extrator utilizado uma solução acetona: água (7:3 v/v) e o extrato bruto foi preparado por turbólise em Ultraturrax durante 15 minutos a 4000 RPM. Na sequência, o extrato foi filtrado e concentrado em evaporador rotatório sob pressão reduzida, com temperatura abaixo de 40 °C, até completa eliminação do solvente orgânico. Posteriormente, o extrato foi congelado, liofilizado e mantido em frasco âmbar à -18 ºC.

2.2. SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ZINCO E FUNCIONALIZAÇÃO DA ZEÓLITA NATURAL

As nanopartículas foram sintetizadas com base na metodologia proposta por (Vidovix et al., 2022) com modificações. Realizou-se o preparo da solução de 0,1 M do sal de nitrato de zinco e foi adicionado a 5 g de zeólitas naturais do tipo clinoptilolita (Wetercel ZN 0,4 - 1,0 mm) fornecidas pela empresa Celta Brasil. O extrato liofilizado foi adicionado em água deionizada obtendo-se concentração final de 15 g/L. Em seguida, adicionou-se o extrato na solução contendo as zeólitas e o nitrato de zinco 0,1 M. A amostra foi mantida sob agitação a 120 RPM por 24 horas. E por fim, as zeólitas foram lavadas e secas em estufa a 105 °C por 24 horas.

2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) é uma técnica de microscopia que utiliza um feixe de elétrons para obter imagens de alta resolução de superfícies de materiais. Com este objetivo, no presente trabalho, realizou-se análises de MEV com diferentes ampliações, em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (QUANTAFEI 250).

2.4. ENSAIO DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção, foi utilizada solução sintética de cloroquina. Para isto, o medicamento comercial adquirido com alto grau de pureza foi solubilizado em água deionizada até completa dissolução. A concentração da solução foi quantificada em um espectrofotômetro UV-VIS (HACH-DR 5000) no comprimento de onda 343 nm.

As amostras contendo o adsorvente desenvolvido foram mantidas em Shaker incubadora modelo TE-4200 (TECNAL) sob agitação de 150 RPM a 25 ^{0}C em 20 mL de solução de cloroquina com concentração inicial de 20 mg/L.

Os parâmetros considerados para estudo foram: massa de adsorvente, pH e o estudo cinético. Foram testadas as massas de 0,01, 0,02 e 0,04 e 0,06 g. Para a avaliação do melhor pH da solução foram testados o pH natural da solução (6,72), e os pHs de 4 (ácido), 7 (neutro) e 10 (básico). Para ajuste do pH das amostras foram utilizadas soluções de 0,1 M de HCl e NaOH. Para o estudo cinético foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados, sendo: 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720, 960, 1200 e 1440 minutos. As amostras foram filtradas em membrana de acetato de

celulose (Millipore) de 0,45 µm de porosidade e a concentração final foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS (HACH-DR5000). Por fim, calculou-se a capacidade de adsorção, q_e ($mg.g^{-1}$) pela Equação 1 e a porcentagem de remoção pela Equação 2 . Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

$$qe = \frac{(C_0 - C)\,V}{m} \qquad (1)$$

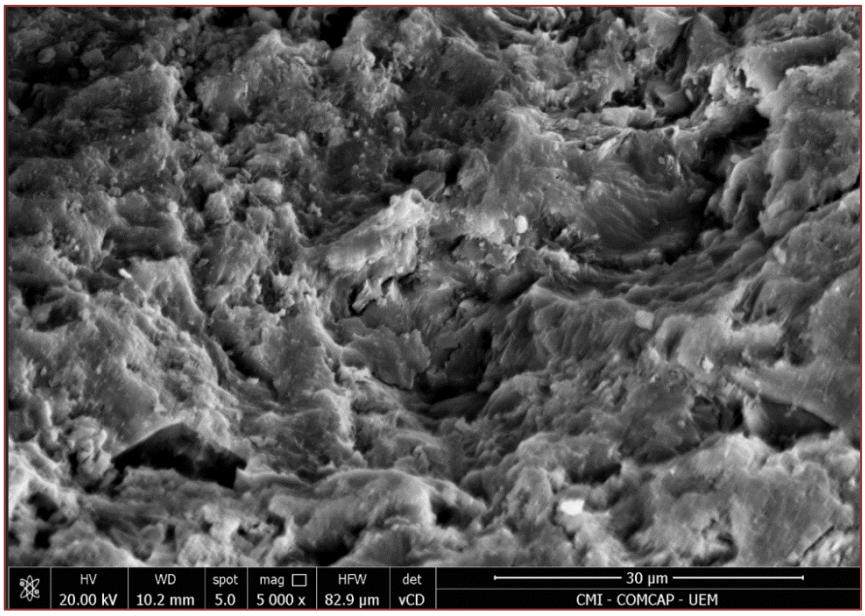
$$\%R = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0} \qquad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 1 apresenta a imagem de MEV para a zeólita funcionalizada com as nanopartículas de zinco em magnitude 5000x. É possível verificar uma superfície rugosa e poros distribuídos irregularmente na superfície, o que pode favorecer a entrada e adsorção de fármacos.

Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita funcionalizada com nanopartículas de zinco - 5000x.

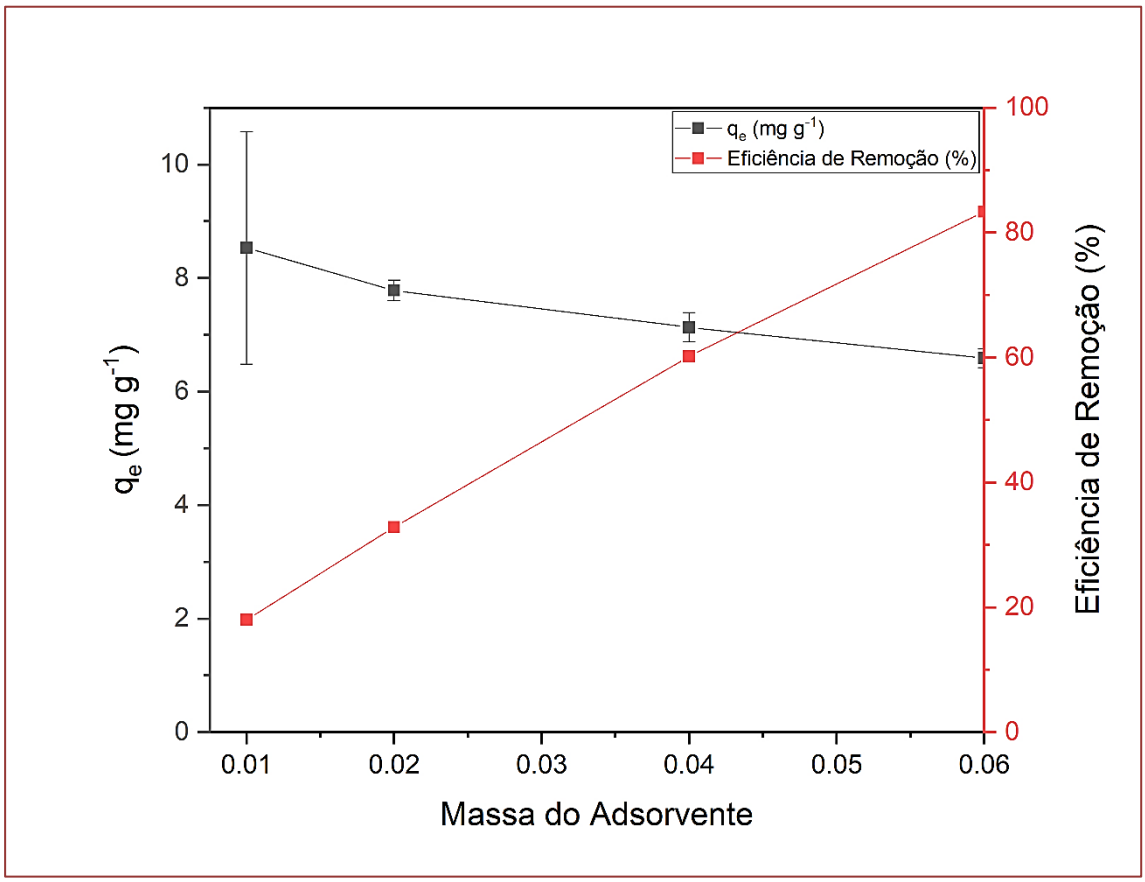


3.2. ESTUDO DA MASSA

A Figura 2 mostra o efeito da concentração do adsorvente em função da capacidade de adsorção e eficiência de remoção da cloroquina. Houve eficiência de remoção da cloroquina à medida que a concentração de adsorvente aumentava 17,98% para 83,34% para 0,01 e 0,06 g, respectivamente. Em relação a capacidade adsortiva não

houve grande diferença significativa entre as massas 0,01 e 0,06 g visto que, foi obtido valores de q_e 8,53 e 6,58 $mg.g^{-1}$, respectivamente. Segundo Quesada et al., (2019) a capacidade máxima de adsorção é obtida diminuindo a concentração do adsorvente, em função da saturação dos sítios de adsorção disponíveis. Porém, com esse aumento da massa, aumenta-se uma maior área de contato do meio para a remoção. Visto que não houve grande diferença significativa em relação ao q_e das massas 0,01 e 0,06 g a massa de adsorvente definida para os estudos subsequentes foi de 0,06 g, sob a justificativa de que esta concentração proporcionou melhor resultado na eficiência de remoção do contaminante estudado.

Figura 2. . Capacidade de adsorção q_e ($mg.g^{-1}$) e eficiência de remoção em função da massa de adsorvente (g).

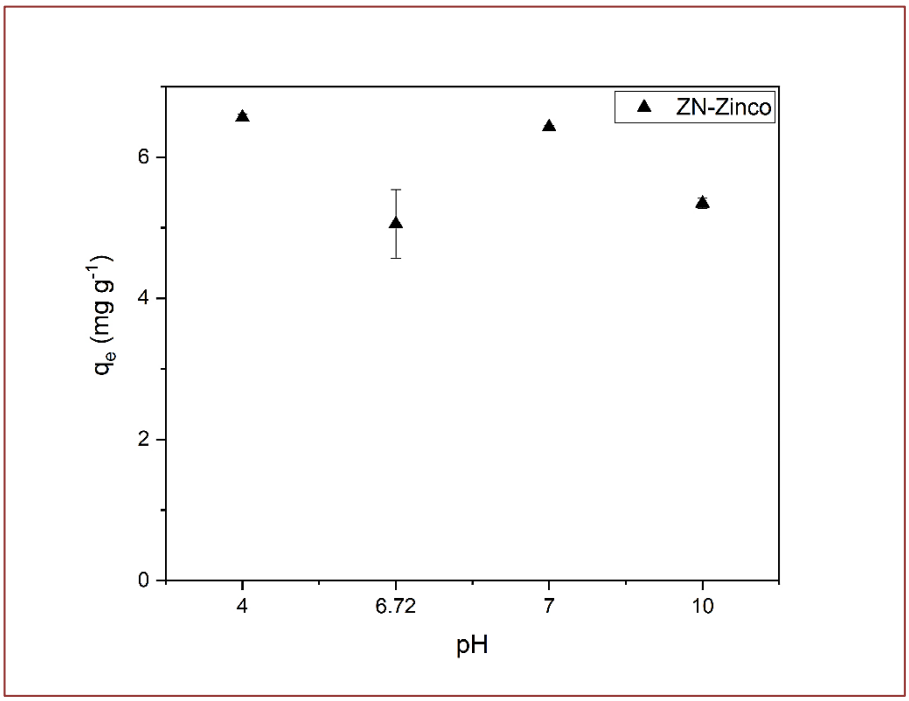


3.3. ESTUDO DO PH

A Figura 3 apresenta a influência do pH na remoção da cloroquina. Para isso foram avaliados os pHs 4, 7, 10 e o pH natural da solução 6,72. Em pH < pKa, os fármacos estão predominantemente em sua forma protonada (HB+), enquanto em pH > pKa são predominantemente desprotonado (HB) (Quesada et al., 2019). O pKa da cloroquina é 8,40 (Januário et al., 2023). Sendo assim, em pH 4, 7 e natural da solução de 6,72 a cloroquina está em sua forma protonada variando a capacidade de adsorção de 5,05 mg/g para pH 4 e 6,56 mg/g em pH natural da solução. Portanto, optou-se por continuar os estudos do presente trabalho na concentração natural da solução não sendo necessário

gastos com os reagentes utilizados para o ajuste de pH, gerando uma maior praticidade no processo e redução de custos operacionais.

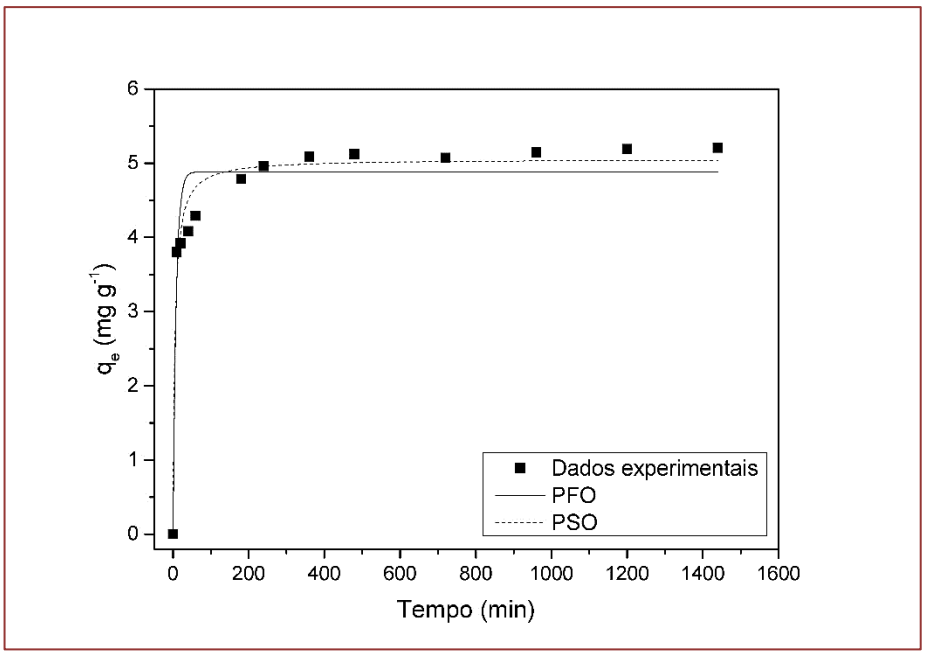
Figura 3. Avaliação do efeito do pH para a adsorção da cloroquina pela zéolita funcionalizada com nanopartículas de zinco



3.4. ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado para avaliar a capacidade de adsorção da cloroquina pela zeólita funcionalizada com nanopartículas de zinco durante 24 horas, sendo apresentado na Figura 4. É possível observar que o processo de adsorção ocorre mais rapidamente nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio em aproximadamente 480 minutos, uma vez que a capacidade adsortiva não apresentou grandes variações após esse período (5,12 – 5,20 mg/g). Em geral, a taxa de remoção do adsorvato é rápida inicialmente e diminui gradualmente até o estado de equilíbrio devido à alta disponibilidade de sítios ativos na fase inicial de adsorção. Após atingir o equilíbrio, os sítios ativos restantes tornam-se difíceis de serem ocupados (Cusioli et al., 2021; Fazal et al., 2022; Januário et al., 2022).

Figura 4. Capacidade adsortiva de cloroquina por grama de adsorvente em relação ao tempo



Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Ambos os modelos tiveram um bom ajuste aos dados experimentais, pois apresentaram coeficientes de correlação (R^2) satisfatórios. Contudo, o modelo pseudo-segunda ordem foi o mais representativo para o processo de adsorção da cloroquina pela zeólita funcionalizada com as nanopartículas de zinco apresentando $R^2 = 0,97$. Além disso, os valores de $q_{e,calc}$ concordam com os experimentais de 5,05 e 5,12 mg/g, respectivamente. Assim, infere-se que o modelo pseudo-segunda ordem explica o processo adsortivo do presente estudo visto que, sugere que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente, não estando relacionada com a concentração do adsorvato (Moussout et al., 2018)

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais.

Pseudo-primeira ordem			Pseudos-egunda ordem		
$q_{e.calc}$ (mg.g^{-1})	K1 (min $^{-1}$)	R^2	$q_{e.calc}$ (mg.g^{-1})	K2 (g.mg^{-1} min^{-1})	R^2
4,88	0,119	0,91	5,05	0,040	0,97

4. CONCLUSÃO

O presente estudo propôs um tratamento alternativo para a adsorção do fármaco cloroquina utilizando zeólitas naturais funcionalizadas com nanopartículas de zinco, obtidas pelo método de síntese verde a partir do extrato da casca do caule do Barbatimão. Os ensaios de adsorção revelaram resultados satisfatórios, uma vez que o adsorvente desenvolvido apresentou boa capacidade de adsorção (5,05 mg/g) em um curto período (480 min). Portanto, os resultados obtidos sugerem que houve a síntese de um potencial adsorvente para ser utilizado na remoção da cloroquina do meio aquoso.

REFERÊNCIA

[1] Amaliyah, S., Pangesti, D. P., Masruri, M., Sabarudin, A., & Sumitro, S. B. (2020). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using Piper retrofractum Vahl extract as bioreductor and capping agent. Heliyon, 6(8), e04636. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04636

[2] Bibi, I., Nazar, N., Ata, S., Sultan, M., Ali, A., & Abbas, A. (2019). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using pomegranate seeds extract and photocatalytic activity evaluation for the degradation of textile dye. Integrative Medicine Research, 8(6), 6115–6124. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.006

[3] Cusioli, L. F., Quesada, H. B., Barbosa de Andrade, M., Gomes, R. G., & Bergamasco, R. (2021). Application of a novel low-cost adsorbent functioned with iron oxide nanoparticles for the removal of triclosan present in contaminated water. Microporous and Mesoporous Materials, 325, 111328. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2021.111328

[4] De Lima Barizão, A. C., Silva, M. F., Andrade, M., Brito, F. C., Gomes, R. G., & Bergamasco, R. (2020). Green synthesis of iron oxide nanoparticles for tartrazine and bordeaux red dye removal. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(1), 103618. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103618

[5] Fazal, A., Ara, S., Ishaq, M. T., & Sughra, K. (2022). Green Fabrication of Copper Oxide Nanoparticles: A Comparative Antibacterial Study Against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria. Arabian Journal for Science and Engineering, 47(1), 523–533. https://doi.org/10.1007/s13369-021-05767-5

[6] Ighalo, J. O., Sagboye, P. A., Umenweke, G., Ajala, O. J., Omoarukhe, F. O., Adeyanju, C. A., Ogunniyi, S., & Adeniyi, A. G. (2021). CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances. Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 15(February), 100443. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100443

[7] Januário, E. F. D., Fachina, Y. J., Wernke, G., Demiti, G. M. M., Beltran, L. B., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. (2022). Application of activated carbon functionalized with graphene oxide for efficient removal of COVID-19 treatment-related pharmaceuticals from water. Chemosphere, 289. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133213

[8] Januário, E. F. D., Vidovix, T. B., Bissaro, C. A., Defendi, R. O., Jorge, L. M. de M., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. (2023). Evaluation of the black soybean hulls agro-industrial waste for chloroquine removal from aqueous medium and treatment of multi-components. Journal of Dispersion Science and Technology. https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2186426

[9] Khani, R., Roostaei, B., Bagherzade, G., & Moudi, M. (2018). Green synthesis of copper nanoparticles by fruit extract of Ziziphus spina-christi (L.) Willd.: Application for adsorption of triphenylmethane dye and antibacterial assay. Journal of Molecular Liquids, 255, 541–549. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.010

[10] Lopes, G. C., Sanches, A. C. C., Nakamura, C. V., Dias Filho, B. P., Hernandes, L., & De Mello, J. C. P. (2005). Influence of extracts of Stryphnodendron polyphyllum Mart. and Stryphnodendron obovatum Benth. on the cicatrisation of cutaneous wounds in rats. Journal of Ethnopharmacology, 99(2), 265–272. https://doi.org/10.1016/J.JEP.2005.02.019

[11] Manjunath Hulikere, M., & Joshi, C. G. (2019). Characterization, antioxidant and antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized using marine endophytic fungus- Cladosporium cladosporioides. Process Biochemistry, 82(April), 199–204. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.04.011

[12] Mohammadzadeh, F., Golshan, M., Haddadi-Asl, V., & Salami-Kalajahi, M. (2023). Adsorption kinetics of methylene blue from wastewater using pH-sensitive starch-based hydrogels. Scientific Reports, 13(1). https://doi.org/10.1038/s41598-023-39241-z

[13] Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. Karbala International Journal of Modern Science, 4(2), 244–254. https://doi.org/10.1016/J.KIJOMS.2018.04.001

[14] Nagar, N., & Devra, V. (2018). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using Azadirachta indica leaves. Materials Chemistry and Physics, 213, 44–51. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.007

[15] Naimi-Shamel, N., Pourali, P., & Dolatabadi, S. (2019). Green synthesis of gold nanoparticles using Fusarium oxysporum and antibacterial activity of its tetracycline conjugant. Journal de Mycologie Medicale, 29(1), 7–13. https://doi.org/10.1016/j.mycmed.2019.01.005

[16] Quesada, H. B., Baptista, A. T. A., Cusioli, L. F., Seibert, D., de Oliveira Bezerra, C., & Bergamasco, R. (2019). Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. Chemosphere, 222, 766–780. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.02.009

[17] Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K. S., & Ravikumar, V. (2014). Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 121(75), 746–750. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.020

[18] Vidovix, T. B., Freitas, E., & Januário, D. (2019). Bisfenol A adsorption using a low-cost adsorbent prepared from residues of babassu coconut peels. Environmental Technology, 0(0), 1–13. https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1701568

[19] Vidovix, T. B., Januário, E. F. D., Araújo, M. F., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. (2022). Efficient performance of copper oxide nanoparticles synthesized with pomegranate leaf extract for neutral red dye adsorption. Environmental Progress and Sustainable Energy, 41(5). https://doi.org/10.1002/ep.13864

Capítulo 5

Influência do pH e da dosagem de adsorvente utilizando zeólita comercialmente modificada para remoção de dipirona em soluções aquosas

Isabella Zanette da Silva
Gabriela Maria Matos Demiti
Camila Louise Costa Silva
Rosângela Bergamasco
Jean Paulo Silva Natal
Marcelo Fernandes Vieira

Resumo: Diversos estudos concentraram-se na questão de remover efetivamente os contaminantes emergentes do ambiente, destacando principalmente a relação dos impactos e meios de tratamento utilizados. Entre os fármacos, a dipirona é o analgésico mais utilizado em pacientes com dor crônica, devido as suas ótimas propriedades analgésicas e antipiréticas, além disso, é a automedicação mais utilizada entre a população brasileira. Os métodos convencionais de tratamentos de água não removem completamente os fármacos do ambiente, assim há a necessidade de tratamentos alternativos para removê-los, como a técnica de adsorção. Dessa forma, o presente estudo utilizou a zeólita comercial Watercel SFM para a remoção de dipirona de soluções aquosas, avaliando também a capacidade de adsorção do fármaco em variações de massa e pH. O material foi caracterizado pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar sua morfologia. Os estudos demonstraram que a capacidade de adsorção não foi alterada significativamente entre pH 4 e 10. Essa situação sugere que o mecanismo de adsorção não foi governado por forças eletrostáticas, visto que as forças de hidrogênio e interações π são os principais mecanismos de adsorção propostos. O efeito do pH infere que a modificação da clinoptilolita têm aplicabilidade e versatilidade na remoção de poluentes em águas residuais.

1. INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes emergentes na água tem se agravado nos últimos anos, visto que essas substâncias não são totalmente degradadas nos tratamentos convencionais e se tornam recalcitrantes nas águas superficiais e nos esgotos domésticos e industriais (Silva-Rackov et al., 2020). Os compostos classificados como poluentes emergentes são representados por um grupo de contaminantes que possuem mais de 40.000 substâncias, incluindo fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios sintéticos e naturais, pesticidas e plastificantes (CETESB, 2013).

Considerando os contaminantes emergentes, os fármacos se destacam em razão do amplo consumo e persistência no ambiente, e podem ser expostos no meio ambiente de diversas formas, seja pela excreção de urinas e fezes humanas, por esgotos hospitalares, na produção industrial, em efluentes domésticos ou na disposição em aterros (Sanderson et al., 2014).

A dipirona é considerada um dos dez fármacos mais consumidos Brasil. Assim, a descarga contínua somada a resistência à biodegradação e a falta de legislação sobre a concentração desses contaminantes nas águas superficiais gera grande preocupação ao ecossistema (Brito et al., 2023). Dessa forma, o desenvolvimento de tratamentos não convencionais tem se destacado no meio científico em busca de métodos efetivos e sustentáveis para a eliminação parcial ou completa dos fármacos no meio ambiente.

Considerando os métodos usualmente conhecidos, a adsorção é uma das operações mais utilizadas pela indústria nos processos de remoção de compostos orgânicos nos quais os processos convencionais não são eficazes (Lima, 2018).

Dentre os adsorventes, as zeólitas quimicamente modificadas apresentam maior estabilidade térmica, aumento da capacidade de troca iônica e melhor seletividade de fármacos específicos, tornando-as eficientes no tratamento de águas contaminadas (Santos et al., 2022).

Desse modo, este estudo objetiva investigar a capacidade de adsorção da dipirona no processo de batelada utilizando zeólitas comerciais quimicamente modificadas, denominadas *Watercel* SFM.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS E REAGENTES

A zeólita utilizada como adsorvente foi cedida pela empresa Celta Brasil (Cotia, São Paulo, Brasil). O material possui o nome comercial *Watercel* SFM, sendo um produto à base de quartzo quimicamente modificado.

Para os ensaios de adsorção foram preparadas soluções sintéticas a partir da dipirona comercial (95% de pureza, MedFórmula – Maringá/PR).

2.2. PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS

As zeólitas SFM foram separadas em granulometrias específicas (425 a 600 µm) por uma peneira com vibração. Depois, as partículas foram colocadas em béquer contendo água destilada previamente aquecida, na proporção de 1g de zeólita para cada 20 mL de

água, e operadas sob agitação mecânica para remoção das impurezas presentes. Tal procedimento foi repetido até que as zeólitas ficassem completamente limpas.

Posteriormente, o material foi seco em estufa de circulação de ar, ajustada a uma temperatura de 65°C por 24 horas.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Para determinar a composição estrutural e morfológica da zeólita SFM utilizada como adsorvente, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pelo microscópio Quanta 250 (FEI).

2.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Todos os ensaios de adsorção de dipirona com a zeólita *Watercel* SFM foram realizados em batelada e em duplicata. Para isso, utilizou-se uma incubadora com agitação orbital (Tecnal TE – 4200) sob 150 rpm de rotação e temperatura de 25 °C por um período de 24 horas. A influência da massa de SFM foi avaliada a partir de massas distintas (0,01, 0,02, 0,03 e 0,04 g) com 20 mL de solução de dipirona a 20 mg L^{-1}.

Após verificar a condição de massa ideal do adsorvente, investigou-se a influência do pH. Para isso, realizou-se o ajuste do pH da solução contaminante com a utilização de HCl e NaOH 0,1 M, mantendo-se o mesmo volume e concentração da dipirona.

Para corroborar o processo de adsorção e remoção da dipirona, as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose (Millipore) com tamanho de poros de 0,45 µm. Após isso, a concentração final do fármaco foi determinada em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000) no comprimento de onda de 258 nm. A capacidade de adsorção e remoção da dipirona foram calculadas a partir das Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times V \qquad (1)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100 \qquad (2)$$

em que q_e é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_0 e C_f são as concentrações inicial e final do fármaco (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução de dipirona (L) e m é a massa do adsorvente (g).

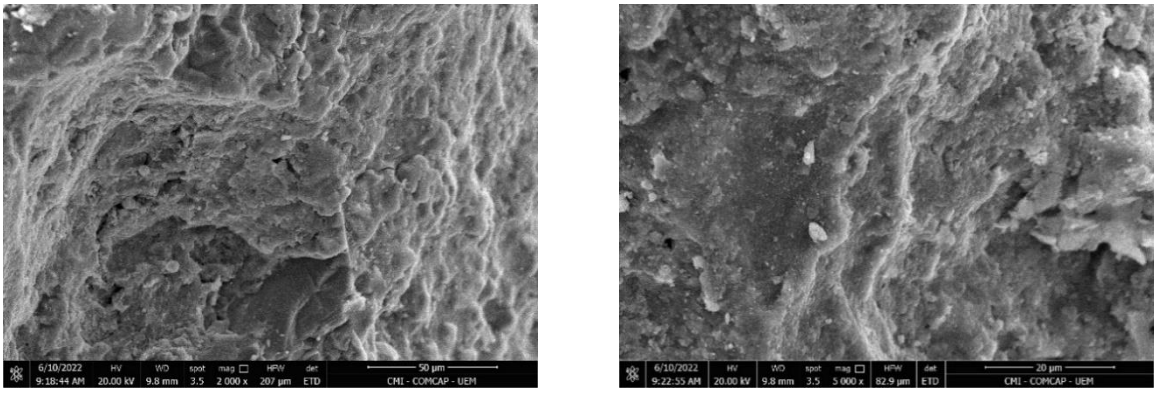
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

3.1.1. MEV

Para verificar a influência das características da morfologia do adsorvente no processo de adsorção, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da zeólita *Watercel* SFM, que podem ser verificadas na Figura 1.

Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura do adsorvente *Watercel* SFM com ampliações de (a) 2000 X e (b) 5000 X



(a) (b)

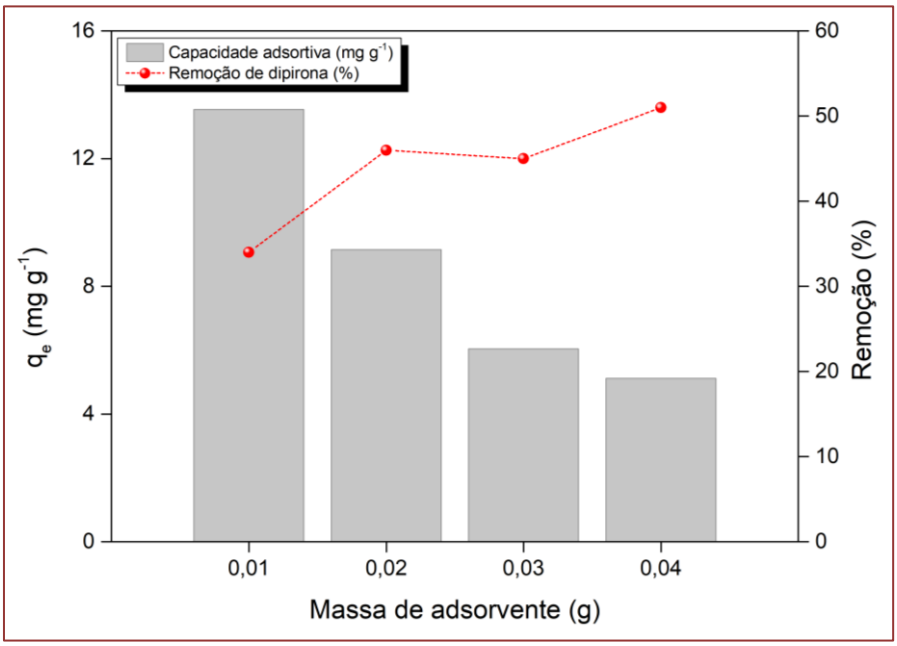
Observando a Figura 1, nota-se que as amostras apresentam poros em sua estrutura, característica que permite a retenção das moléculas de contaminante no material adsorvente (Zhao et al., 2022). Além disso, é possível perceber a estrutura típica das zeólitas, com rugosidades e superfície irregular, que permitem melhorar a capacidade adsortiva do material (Straioto et al., 2022).

3.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.2.1. EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE

A Figura 2 apresenta a relação entre a massa de adsorvente da SFM, a capacidade adsortiva (q_e) e a porcentagem de remoção de dipirona das soluções aquosas.

Figura 2 - Efeito da variação da massa do adsorvente *Watercel* SFM na adsorção de dipirona em meio aquoso



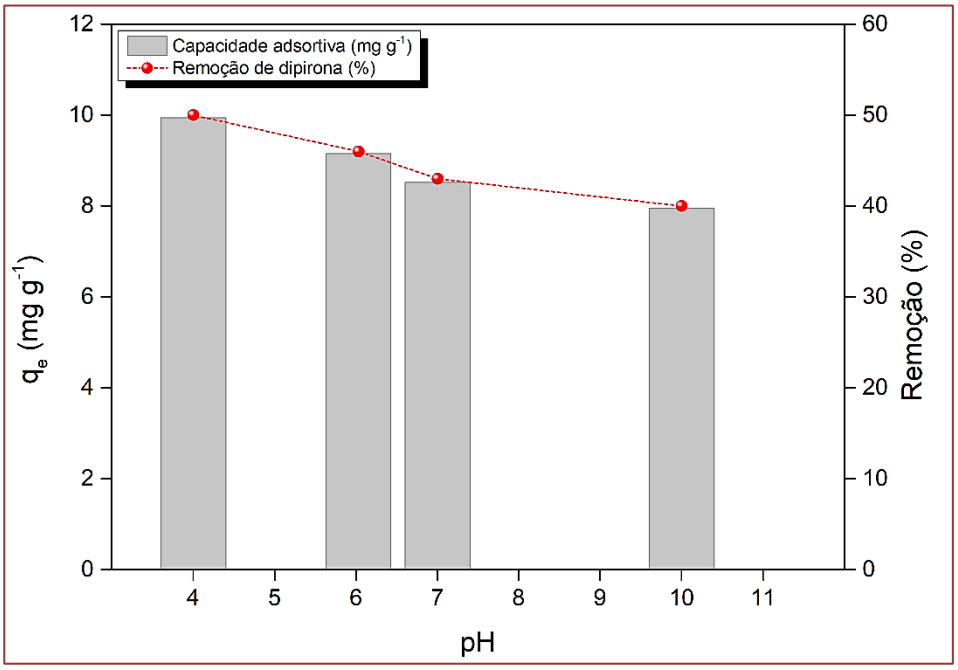
Os experimentos foram realizados com as massas de 0,010, 0,020, 0,030 e 0,040g da zeólita *Watercel* SFM, que resultaram nas capacidades adsortivas de 13,55, 9,15, 6,05 e 5,12 mg g^{-1}, respectivamente. Dessa forma, quanto menor a massa do adsorvente utilizada, maior a capacidade adsortiva do material, que pode ser descrito pela menor razão entre as parcelas de adsorvato e adsorventes presentes na solução.

No entanto, as porcentagens de remoção melhoraram com o aumento da massa da zeólita, visto que, quanto maior a massa do adsorvente utilizada, maior a quantidade de sítios ativos disponíveis para a retenção das moléculas de dipirona. Dessa forma, mais moléculas do fármaco são adsorvidas na superfície do material (Andrade *et al.*, 2019).

3.2.2. EFEITO DO PH NA SOLUÇÃO DE DIPIRONA

O pH pode interferir na carga superficial do adsorvente, dessa forma, foram realizados ensaios variando o pH da solução de dipirona para avaliar o pH ideal para potencializar a adsorção do contaminante com a SFM. A Figura 3 representa a influência do pH no processo de adsorção em pH 4, 6,03, 7 e 10, correspondentes ao meio ácido, da solução contaminante, neutro e básico, respectivamente, a 25ºC.

Figura 3 – Efeito do pH da solução na adsorção de dipirona com a *Watercel* SFM



De acordo com os resultados apresentados, verificou-se que o pH não exerce influência que justifique sua correção no processo de adsorção com a SFM, visto que a capacidade adsortiva não exibiu alterações significativas na faixa de pH analisada para a remoção de dipirona.

Em soluções com pH superiores ao valor do pKa da dipirona (>3,8), as moléculas prevalecem na forma aniônica, enquanto em pH abaixo de seu valor de pKa, a dipirona apresenta carga neutra. No entanto, a interação entre o adsorvato e a superfície não é

puramente eletrostática, sendo que a baixa dependência do pH indica que o processo de adsorção é regido por interações fracas, como pontes de hidrogênio e interações π-π (Fachina, et al., 2022). Esse tipo de mecanismo é bastante comum e foi identificado por diversos autores na adsorção de compostos orgânicos com os mais variados adsorventes (Villaescusa et al., 2011; Ye et al., 2021).

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que a zeólita *Watercel* SFM, modificada comercialmente, possui propriedades que favorecem à adsorção e, consequentemente, remoção de fármacos, como a dipirona. Foi constatado que a massa de zeólita influencia diretamente a capacidade adsortiva da dipirona em solução aquosa pelo aumento da área superficial e do número de sítios ativos disponíveis. Além disso, a capacidade de adsorção da dipirona não apresentou grandes alterações com o pH, inferindo que os principais mecanismos de adsorção são as ligações de hidrogênio e interações π.

REFERÊNCIAS

[1] ANDRADE, M. B. et al. Graphene oxide impregnated with iron oxide nanoparticles for the removal of atrazine from the aqueous medium. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 16, p. 2653-2670, 2019.

[2] BRITO, C. H. V. et al. Porous activated carbon/graphene oxide composite for efficient adsorption of pharmaceutical contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 191, p. 387–400, 2023.

[3] CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, 2013. **Poluentes emergentes**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/noticia/567Noticia>. Acesso: 31 de julho de 2024.

[4] FACHINA, Y. J. et al. Graphene oxide functionalized with cobalt ferrites applied to the removal of bisphenol A: ionic study, reuse capacity and desorption kinetics. **Environmental Technology**, v. 43, n. 9, p. 1388–1404, 16 abr. 2022.

[5] LIMA, Eder C. et al. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

[6] SANDERSON, H. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: Antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. **Toxicology**. Canada, vol. 203, 1 – 3, 27–40, October 2014.

[7] SANTOS, L. S. et al. Modified zeolites for removal of dyes from aqueous solutions: a comprehensive review. **Journal of Environmental Management,** 304, 114233. 2022.

[8] SILVA-RACKOV, et al. A comparative study of persulfate activation by iron-modified diatomite and traditional processes for the treatment of 17α-ethinylestradiol in water. **Environmental Technology**, v. 42, n. 21, p. 3390-3402, 2021

[9] STRAIOTO, Henrique et al. Modification of natural zeolite clinoptilolite and ITS application in the adsorption of herbicides. **Environmental Technology**, p. 1-16, 2022.

[10] VILLAESCUSA, I. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of Π-Π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 135–142, 1 abr. 2011.

[11] YE, X. et al. Lignin-Based Magnetic Nanoparticle Adsorbent for Diclofenac Sodium Removal: Adsorption Behavior and Mechanisms. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, fev. 2021.

[12] ZHAO, Qihang et al. Highly stable natural zeolite/montmorillonite hybrid microspheres with green preparation process for efficient adsorption of ammonia nitrogen in wastewater. **Applied Clay Science**, p. 106787, 2022.

Capítulo 6

Utilização de zeólitas modificadas para remoção de fármacos de água contaminada

Gessica Wernke
Quelen Leticia Shimabuku-Biadola
Matheus Teixeira Lunz
Jean Paulo Silva Natal
Rosangela Bergamasco

Resumo: Devido à presença de métodos e sistemas desatualizados em muitas estações de tratamento de água, é evidente o aumento da presença de resíduos de medicamentos e outros poluentes emergentes em diversos ambientes. Esses acontecimentos estão criando uma situação preocupante para o ecossistema humano devido ao alto risco de contaminação por essas substâncias. Portanto, é importante discutir a necessidade de desenvolver alternativas para o tratamento da água a fim de remover esses contaminantes. Este projeto se concentra na avaliação e desenvolvimento de novos métodos e materiais adsorventes. Isso envolve a realização de diversos testes de adsorção para determinar a eficácia das zeólitas naturais (ZN) e zeólitas modificadas (ZM) no tratamento de água contaminada com medicamentos em solução aquosa. Com base nos objetivos e nas metodologias definidos, os adsorventes foram preparados, caracterizados e utilizados para remover medicamentos da água contaminada, alcançando uma taxa de remoção de até 65%.

Palavras-chave: fármacos; contaminantes; zeólita.

1. INTRODUÇÃO

O grande consumo de fármacos no mundo está relacionado ao avanço da ciência na área da saúde que trouxe incontáveis benefícios à saúde da população, a qual vem aumentando cada vez mais fazendo com que essa demanda cresça dia após dia (PINTO et al., 2014). Esse crescimento populacional gera um grande problema que merece muita atenção: a contaminação de águas com esses produtos químicos, sejam elas rios, lagos ou depósitos subterrâneos (mananciais) (ROSA et al., 2022) (GOMEZ et al., 2022). Muitas vezes essa contaminação acontece pelo descarte de maneira incorreta desses materiais, devido ao fato de não existir coleta adequada em todos os lugares e, até mesmo, pela urina. No Reservatório Billings, o diclofenaco, o ibuprofeno e a cafeína foram os principais medicamentos determinados em maiores concentrações (BORRELY et al., 2022).

Uma substância contaminante que merece uma atenção especial é a cloroquina, que será abordada neste projeto. A contaminação da água por essa substância é um tópico importante, especialmente em um contexto onde a utilização deste fármaco tem sido amplamente discutida, devido ao seu uso potencial no tratamento de certas doenças, como a malária (doença transmitida por mosquitos em algumas partes do mundo) e a artrite reumatoide (HENDERSON, G. et al., Rang & Dale, 2016). Embora a cloroquina seja uma ferramenta poderosa de combate à algumas doenças, é fundamental considerar que seu uso ou a maneira de como é descartada pode ter impactos negativos no meio ambiente e, consequentemente, na qualidade da água que consumimos.

A adsorção é uma alternativa bastante empregada na remoção de fármacos de efluentes devido a seu baixo custo, eficiência, simplicidade e facilidade (NASCIMENTO et al., 2014). Desta maneira, pode-se observar grande concordância de ideias entre as problemáticas apontadas acima e os objetivos da pesquisa, esta possui foco de estudo sobre a remoção de fármacos em águas contaminadas pelo processo de adsorção feito a partir de zeólitas naturais e modificada. A adsorção por zeólita modificada é um processo de remoção seletiva de substâncias indesejadas ou poluentes da água. As zeólitas são minerais microporosos naturais ou sintéticos com uma estrutura cristalina regular composta por átomos de oxigênio, silício e alumínio, formando uma estrutura tridimensional de canais e cavidades. Essas características únicas fazem das zeólitas um material ideal para a adsorção seletiva, e quando são modificadas para aumentar sua capacidade ou especificidade, tornam-se ainda mais eficazes na remoção de poluentes. A alteração das zeólitas envolve a introdução controlada de elementos ou compostos químicos na estrutura da zeólita, alterando suas propriedades superficiais e sua camada superficial por certas substâncias nocivas. Alguns dos métodos comuns de alteração incluem a troca iônica, impregnação e alteração química superficial. Como exemplo de alteração superficial química temos a modificação por manganês.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Utilizou-se zeólitas naturais do tipo ZN 600/425. O material estudado na pesquisa apresentava uma distribuição heterogênea na dimensão de seus grãos. Desta forma, realizou-se a separação da zeólita com o auxílio de peneiras com diferentes granulometrias. Após a análise granulométrica, foi definido que zeólitas entre 425 e 600 µm seriam as mais adequadas para o processo de adsorção.

A fim de remover substâncias que pudessem interferir na eficiência do material, adicionou-se as zeólitas junto à água destilada em um béquer na proporção 1 g (adsorvente)/20 mL de água destilada. Na sequência, esse sistema foi colocado em um agitador eletromagnético. Desta forma a água foi trocada regularmente até que apresentasse aspecto translúcido, posteriormente o material foi seco na estufa por 24 h e 70°C.

2.2. MODIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS NATURAIS

Iniciou-se o processo com o preparo da solução de manganês que foi utilizada para impregnação, tal solução foi preparada a partir do reagente $MnSO_4.H_2O$ (MM=169 g/mol), em seguida, pesou-se 1 g de zeólita natural, esse material foi colocado junto a 50 mL da solução de manganês, e foram mantidos em um shaker orbital a 100 rpm e 25°C, durante 24 h.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A zeólita natural e a modificada foram caracterizadas através da técnica de fluorescência de raios-x (FRX) (NASCIMENTO FILHO, V 1999), técnica de difratometria de raios-x (DRX) e potencial zeta (BECKER; SANTOS, 2020).

2.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Prepararam-se soluções de dipirona com concentração de 102,83 mg/L do contaminante, de ibuprofeno (70% de água destilada e 30% de álcool etílico) com concentração de 113,2 mg/L do contaminante e de cloroquina com concentração de 98,54 mg/L do contaminante, em seguida pesaram-se amostras de 0,03 g de ZN e 0,03 g de ZM. Na sequência, adicionaram-se 25 mL de cada solução em recipientes onde foram inseridos a ZN e a ZM, separadamente. Por fim, os recipientes foram colocados em agitação no shaker com 150 rpm e temperatura ambiente de 25°C, permaneceram em agitação constante durante dois dias sendo retirados a cada 24 h para ser realizada a leitura no espectrofotômetro (UV-5100 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER - METASH) (WEI; GE; GUO, 2010).

Dessa maneira, a partir dos resultados coletados no espectrofotômetro ao longo dos dias foram calculadas a capacidade de adsorção (q_e), Equação 1 e a porcentagem de remoção para cada uma das amostras presentes no processo.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \qquad (1)$$

Onde: C_i: Concentração inicial da solução de água com contaminante (mg/L); C_e: Concentração final obtida após a atividade adsortiva das zeólitas (mg/L); V: Volume de solução utilizado (L); m → Massa de zeólitas utilizada (g).

2.4.1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO

A partir da determinação do adsorvente e do contaminante se deu início aos demais testes, sendo este o da concentração do adsorvente na solução contaminada. Para

isso foram estabelecidos massa de 0,01 g; 0,02 g e 0,03 g. Os demais parâmetros foram: agitação de 150 RPM, temperatura de 25°C, concentração de 20 mg/L. Inicialmente, colocou-se as diferentes quantidades de massa de zeólita ZM, em duplicata, e um volume de 25 mL em cada solução, as amostras permaneceram sob agitação por 24 h. As concentrações finais foram obtidas em espectrofotômetro.

2.4.2. EFEITO DA ROTAÇÃO DO SHAKER NA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO

Foram realizados testes em duplicatas para as rotações de 150, 200 e 300 RPM. Os seguintes parâmetros forma mantidos: temperatura de 25°C, concentração inicial de 40 mg/L e 0,03 g de zeólita em cada amostra. As concentrações finais foram obtidas em espectrofotômetro.

2.4.3. EFEITO DO PH DO ADSORVENTE NA ADSORÇÃO

Para o preparo das soluções de diferentes pHs foram utilizadas soluções de 0,1 M de HCl e 0,1 de NaOH. Os pHs testados foram 3; 4; 5; 6; 7 e 8. Os parâmetros mantidos foram: agitação de 150 RPM, temperatura de 25°C, concentração inicial de 50 mg/L e 0,03 g de zeólita em cada amostra (concentração de adsorvente ideal encontrada no teste anterior).

2.4.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Nesse experimento, foram usadas amostras de material adsorvente preparadas com 0,9 g de zeólitas modificadas. Uma solução de cloroquina (melhor resultado) com uma concentração inicial de 40 mg/L. O pH (7) natural da solução foi mantido, e a mistura foi agitada em um shaker a 150 RPM, com a temperatura de 25°C. Foram realizadas leituras no espectrofotômetro para determinar as concentrações finais em intervalos de tempo pré-determinados.

2.4.5. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Foram utilizadas diferentes concentrações de zeólitas (variando de 20 a 100 mg/L) e 0,025 L de uma solução de cloroquina, mantendo o pH 7 e agitando a mistura em um shaker a 150 RPM por 24 h. Esse processo nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C. A partir das concentrações finais obtidas por espectrofotômetro, foram determinados os valores dos parâmetros q_e e porcentagem de remoção para cada amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Foi realizada a análise FRX para a zeólita natural e para a zeólita impregnada com sulfato de manganês, a fim de analisar a composição química de cada amostra. Resultados presentes na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - análise FRX para a zeólita natural e para a zeólita impregnada com sulfato de manganês.

Componentes	Fórmula	Resultados (%)	Resultados (%)
		Zeólita natural	Zeólita modificada
Óxido de Cálcio	CaO	4,72	4,40
Dióxido de Titânio	TiO_2	0,636	0,560
Óxido de Manganês	MnO_2	0,0599	1,71
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	3,69	3,50
Óxido de Zinco	ZnO	0,0127	0,0136
Óxido de Gálio	Ga_2O_3	0,0047	0,0048
Óxido de Rubídio	Rb_2O	0,0052	0,0060
Óxido de Estrôncio	SrO	0,137	0,132
Óxido de Ítrio	Y_2O_3	0,0058	0,0028
Óxido Bário	BaO	0,209	0,146

Pode-se concluir que a impregnação do manganês foi bem-sucedida pelo aumento do óxido de manganês de 0,0599 % para 1,71 %, também é possível observar que a substância que mais se destaca é o óxido de silício.

3.1.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na Figura 1 abaixo estão retratadas as regiões de absorção no infravermelho da zeólita natural (vermelho) e a zeólita modificada com sulfato de manganês (azul). Pelo estudo do gráfico observa-se que as alterações nos picos dos materiais não foram significativas, apresentaram picos de 1045- 639 cm^{-1}, sendo que o pico entre 1045-1055 cm^{-1} representa a existência de vibração de estiramento assimétrico de Si-O-T. Já as vibrações de estiramento de Si-OH e vibrações de flexão Si-OH são representadas por 3633 - 3639 cm^{-1} e 1643 cm^{-1}, respectivamente.

Na Figura 2 tem-se o potencial zeta (eixo Y) e o pH (eixo X). Com a análise do gráfico conclui-se que a diferença de potencial zeta da zeólita natural fica cada vez mais negativa quando em meios alcalinos, fato que implica numa maior atração eletrostática das cargas positivas.

Figura 1: FTIR zeólita natural e modifica

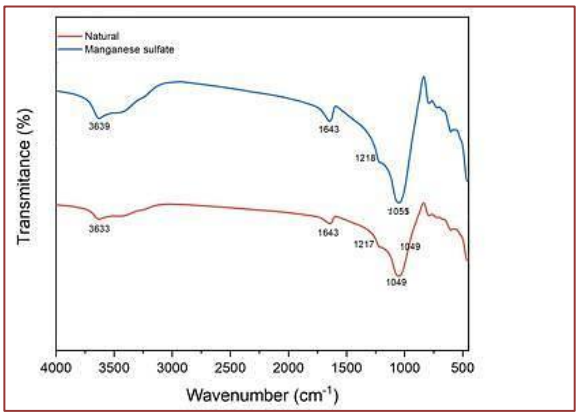
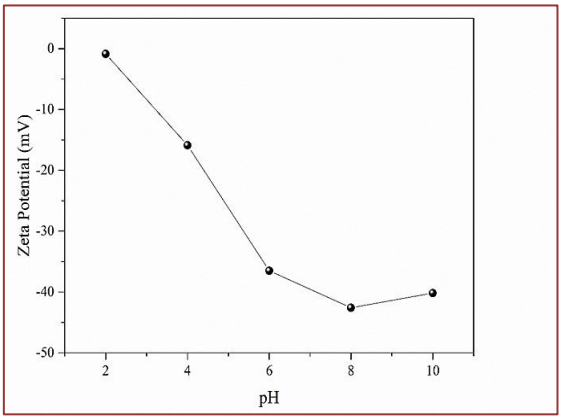


Figura 2 – Gráfico para a relação entre o Potencial Zeta (mV) e o pH para a zeólita.



3.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.2.1. ZEÓLITA NATURAL E ZEÓLITA MODIFICADA

Foram realizados os ensaios de adsorção para a zeólita natural, porém seus resultados não foram satisfatórios tanto para o dipirona, ibuprofeno e cloroquina, como pode ser observado na Tabela 2. Com a zeólita modificada, os resultados não foram satisfatórios para o dipirona e cloroquina. Já no caso do ibuprofeno, obteve-se uma redução considerável do fármaco, como pode ser observado na Tabela 3:

Tabela 2: relação da concentração do contaminante em contato com a ZN.

Contaminante	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (24h)(mg/L)	%	Concentração final (48h)(mg/L)	%	q_e
Dipirona	102,83	100,18	2,58	100,18	2,58	2,2
Ibuprofeno	94,4	94,4	0	94,4	0	0
Cloroquina	98,8	96,5	2,33	95,1	3,74	3,08

Tabela 3: relação da concentração do contaminante em contato com a ZM.

Contaminante	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (24h)(mg/L)	%	Concentração final (48h)(mg/L)	%	q_e
Dipirona	102,83	100,78	2,0	100,78	2,0	1,7
Ibuprofeno	94,4	83,55	11,5	83,55	11,5	9
Cloroquina	98,8	97,58	1,23	97,01	1,81	1,5

3.2.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE NA SOLUÇÃO

A partir dos resultados, identificou-se um valor referencial que representava a concentração ideal de zeólitas para a atividade de adsorção.. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: relação da concentração do adsorvente em diferentes concentrações em contato com o contaminante.

m (g)	C (inicial)	C (médio-final)	q_e (mg/g)	Remoção (%)
0,01	20,97	12,43	7,11	40,72
0,02	20,97	11,11	8,21	47,02
0,03	20,97	8,38	10,49	60,04

É possível notar que o maior valor de remoção encontrado foi para o teste de massa de 0,03 g. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção, devido a maior quantidade de material presente na solução contaminada. Desta maneira seguindo o raciocínio lógico pode-se dizer que quanto mais material adsorvente, maior seria a adsorção, fato que não é tão verdadeiro visto que poderia acarretar em grande desperdício do material. Assim, a massa escolhida para restante dos testes foi de 0,03 g (DEMITI, 2022).

3.2.3. EFEITO DA ROTAÇÃO DO SHAKER

Foi realizado o teste de rotação, levando em consideração três RPM diferentes como mostra a tabela 6.

Tabela 6: influência da rotação do shaker no rendimento do adsorvente.

Rotação (RPM)	C (inicial)	C (médio-final)	q_e (mg/g)	Remoção (%)
150	40,00	20,4	16,3	49,00
250	40,00	20,2	16,5	49,50
350	40,00	21,4	15,5	46,50

Conclui-se que a rotação não interfere de maneira significativa no rendimento da zeólita modifica, sendo assim, a rotação atribuída para os demais testes foi de 150 RPM, devido ao seu menor custo energético.

3.2.4. EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO

Inicialmente, considerando um pH natural de 7 para a solução de cloroquina, seguimos a metodologia apresentada e compilamos os resultados na Tabela 7. Isso nos permitiu identificar em que faixa de pH a atividade de adsorção das zeólitas é mais eficiente.

Tabela 7: teste de pH para a solução de cloroquina.

pH	C(inicial)(mg/L)	C(final-médio)(mg/L)	q_e	% remoção
3	50,00	31,81	15,16	36,38
4	50,00	27,53	18,72	44,94
5	50,00	28,62	17,81	42,64
6	50,00	26,01	20,00	47,98
7	50,00	22,43	22,97	55,14
8	50,00	26,48	19,6	47,04

Nota-se na Tabela 7 que o melhor pH é o neutro (7) obtendo q_e: 22,97 mg g^{-1}, e porcentagem de remoção em 55,14%.

3.2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com base nos dados experimentais, ficou evidente que os melhores valores para esses parâmetros ocorreram após 28 horas de exposição. Ao observar e comparar todos os intervalos de tempo analisados a partir desse ponto, notou-se que os valores eram muito semelhantes, uma vez que sua capacidade de adsorção já havia sido eficientemente alcançada. Essa análise pode ser feita de maneira gráfica de duas formas, a partir da porcentagem de remoção ou da quantidade adsorvida, como mostra a Figuras 3 e 4.

Figura 3: gráfico da porcentagem de remoção em relação ao tempo de exposição da solução de cloroquina com a ZM.

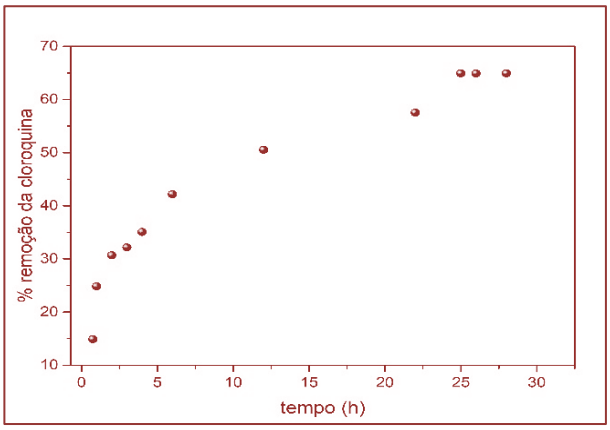
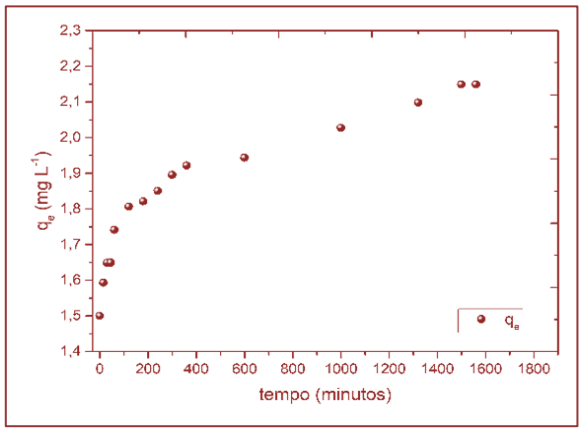


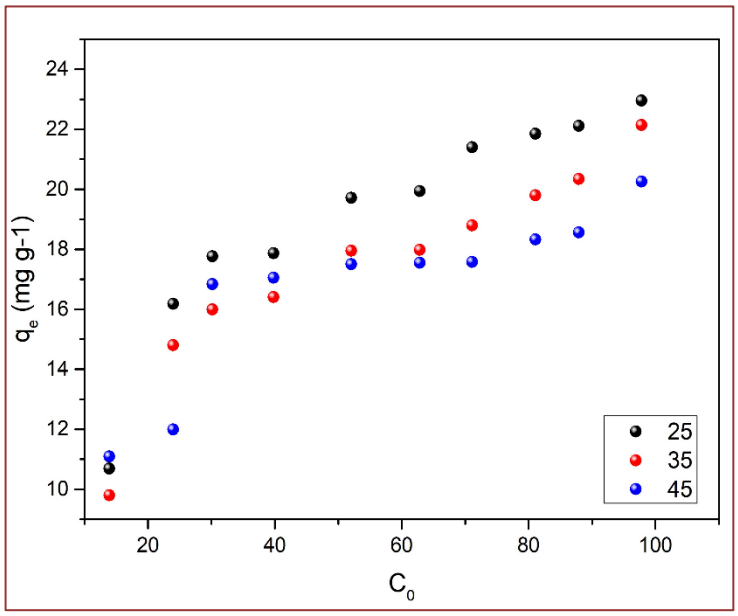
Figura 4: relação entre q_e e o tempo em minutos.



3.2.6. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Com base nos dados experimentais foi possível determinar que a atividade de adsorção das zeólitas é mais eficiente a uma temperatura de 25°C em comparação com 35°C ou 45°C. Além disso uma vantagem da utilização da temperatura de 25°C é que ela não requer gasto energético adicional para aquecer a solução. Além disso, os valores da capacidade de adsorção foram semelhantes aos das outras temperaturas testadas, como 35°C e 45°C. Para confirmar esses parâmetros e argumentos de forma gráfica, consideramos a Figura 5.

Figura 6: gráfico para a relação entre q_e e as concentrações finais médias em diferentes valores de temperaturas.



4. CONCLUSÃO

Com o objetivo de tornar o processo de adsorção o mais eficiente possível, levando em consideração a viabilidade prática em termos econômicos, financeiros, de segurança e saúde, entre outros aspectos. Isso é especialmente relevante dada a atual problemática dos sistemas convencionais e ineficientes de tratamento de água, que lutam para lidar com a presença microscópica de contaminantes emergentes, representando um risco crescente para a vida em nosso ambiente. Este estudo demonstrou claramente a vantagem do uso de zeólitas naturais do tipo ZN 600/425 modificadas. Em última análise, concluímos que esta pesquisa possui um grande potencial para o tratamento de águas contaminadas com cloroquina, uma vez que as zeólitas conseguiram remover até 65% do fármaco do meio aquoso.

REFERÊNCIAS

[1] **Programa de Pós Graduação em Farmacologia e Terapêutica.** *In*: ROSA, Adriane Ribeiro. GOMEZ, Rosane. (2022). Disponível em: https://www.ufrgs.br/ppgfarmaco/. Acesso em: 22 mar. 2023.

[2] **CONTAMINAÇÃO das águas por resíduos de medicamentos: ênfase no cloridrato de fluxetina.** *In*: BORRELY, Sueli Ivone. Ênfase no cloridrato de fluxetina., 28 set. 2022. Disponível em: Bvsms.saude.gov.br/bvs/artigos/mundo_saude/contaminação_aguas_residuos_medifamentos_enfase.pdf.

[3] **Adsorção, aspectos teóricos e aplicações ambientais.** *In:* NASCIMENTO, R.F. (2014), 256 p.

[4] NASCIMENTO FILHO, V. ***Técnica de fluorescência de raios x e suas variantes.*** Apostila. Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo, 1999.

[5] BECKER, G.; SANTOS FRANTZ, T.; SILVEIRA DA COSTA, J.; FEITOSA FRANCO, A.; ANTONIO DE ALMEIDA PINTO, L.; ROBERTO CADAVAL JR, T. Estudo do Potencial Zeta na coagulação/floculação de suspensões de Caulim. Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, v. 10, n. 2, 3 mar. 2020.

[6] NAGATANI, T; SAITO S; SATO, M; YAMADA, M. *Development of an ultra-high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. Scanning Microscopy. V 11, p. 901-909, 1987.*

[7] KOVTYUKHOVA,N, I.et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemistry of Materials,** v. 11, n. 3, p. 771-778, 1 mar. 1999.

[8] WEI, D. et al. Effect of the composition of pluronic copolymers on the interaction with hydrophilic modified ibuprofen. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 421, 16–25, 2010.

[9] HENDERSON, G. et al.Rang & Dale : farmacologia. 8. ed. [s. l.]: Elsevier, 2016. ISBN 978-85-352-8343-3. Disponível em: https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat07568a&AN=sbu.73788&lang=pt-br&site=eds-live

[10] MODIFICAÇÃO de zeólita natural. [*S. l.*], 10 nov. 2021. Disponível em: https://www.editoracientifica.com.br/artigos/modificacao-da-zeolita-natural-clinoptilolita-e-aplicacao-na-adsorcao-de-atrazina.

Capítulo 7

Cianobactérias de interesse ambiental como relevante biondicador da qualidade da água em regiões com histórico de seca

Anthony Gulthierrez Soares Silva
Gustavo Affonso Pisano Mateus
Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto
Jean Paulo Silva Natal

Resumo: A necessidade de monitoramento ambiental dos recursos naturais e a escassez da água, principalmente em áreas com histórico de secas, demonstram que o monitoramento ambiental do recurso é de extrema importância, contribuindo para o objetivo 6.4 do desenvolvimento sustentável das Organizações das Nações Unidas-ONU. O objetivo do presente estudo é analisar a qualidade da água do Reservatório de Saco II na Cidade de Santa Maria da Boa Vista-PE, tendo como base o parâmetro de contagem de cianobactérias e a possibilidade destas espécies para utilização como bioindicadores ambientais. O recorte do parâmetro considerado teve base nos dados de monitoramento da Agência Pernambucana de Águas e Clima-APAC, sendo considerando os dados mais recentes. Posteriormente, foi analisado o diagnóstico de qualidade hídrica dos últimos dois anos, 2021 e 2022, tendo foco no parâmetro. Conclui-se que o resultado de dominância de cianobactérias do diagnóstico ambiental recente indica a possibilidade da utilização das cianobactérias como bioindicadores ambientais, além disso aponta por meio da bioindicação necessidades de melhorias no controle e monitoramento ambiental do açude ou no desenvolvimento de tecnologias ambientais de mitigação e controle da problemática. Indicando também os desafios para a gestão pública e privada no gerenciamento ambiental do reservatório e da região.

Palavras-chave: monitoramento ambiental; secas e estiagem; qualidade da água; bioindicador; cianobactérias.

1. INTRODUÇÃO

A vida da humanidade na terra é garantida pela água, que é considerada uma riqueza natural. Todavia, esse recurso natural é finito e por isso o uso deste recurso deve ser de uma maneira sustentável. (NOSCHANG e SCHELEDER, 2018). A degradação da qualidade da água tem a possibilidade de trazer implicações para a saúde humana, levando ao crescimento da contaminação por poluentes e incidir a contrair doenças infecciosas (KÜTTER et al, 2023). O'NEIL e colaboradores (2012) complementam que nas últimas décadas em decorrência da eutrofização, mudanças climáticas e outras pressões de origem antropogênica fizeram com que táxons de cianobactérias que já são propensos a formar florações ou ocorrência em massa aumentar com frequência e intensidade. As florações de cianobactérias continuam a apresentar desafios para as autoridades sobre água potável. Além disso, a ocorrência de cianotoxinas produzidas por diversas espécies de cianobactérias que são formadoras de florescências são prejudiciais para os seres humanos, não tendo prejuízo exclusivo apenas para peixes e gado (FAN et al, 2014).Por causa disso, especificamente no Brasil, a Agência Nacional das Águas -ANA, estabelece a rede nacional de monitoramento da qualidade da água, sendo que no monitoramento é acompanhado a alteração das características físicas, químicas e biológicas da água, sendo uma consequência das atividades antrópicas e dos fenômenos naturais (ANA, 2023). As iniciativas não se fixam no âmbito federal, mas se estendem nos níveis municipais e estaduais. Podemos citar especificamente os boletins de qualidade da água e iniciativas sobre a temática aplicada pela Agência Pernambucana de Águas e Climas-APAC (APAC, 2023 A). Tendo como base a contextualização acima, a presente pesquisa tem como objetivo geral: Como se apresenta a qualidade da água do Reservatório de Saco II, localizado na bacia hidrográfica do garça, cidade de Santa Maria da Boa Vista-PE, tendo como embasamento o bioindicador de contagem de cianobactérias?

Em estudo realizado por WALTER et al (2018) para investigar a qualidade de água de diversos reservatórios de Campina Grande do estado do Paraíba no nordeste teve a conclusão que o abastecimento seguro de água para consumo humano continua sendo uma atividade desafiadora para o nordeste brasileiro, sendo um grande risco para a saúde humana devido que as lagoas que são submetidas a condições de extremas secas apresenta uma abundância de cianobactérias potencialmente nocivas devido a toxinas, sendo que a água não tratada de regiões semiáridas não é uma fonte segura de água potável. Por isso, dado essas características da região, a presente pesquisa é justificada e ainda contribui para com a discussão sobre água potável e saneamento e produz um conhecimento científico aplicado referente a área, contribuindo especificamente sobre o objetivo 6.4, descrito no desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas, que visa aumentar a eficiência do uso da água em todos os setores até 2030 de forma substancial, com o intuito de enfrentar a escassez de água e reduzir o número de pessoas que sofrem com esse problema (ONU, 2023).

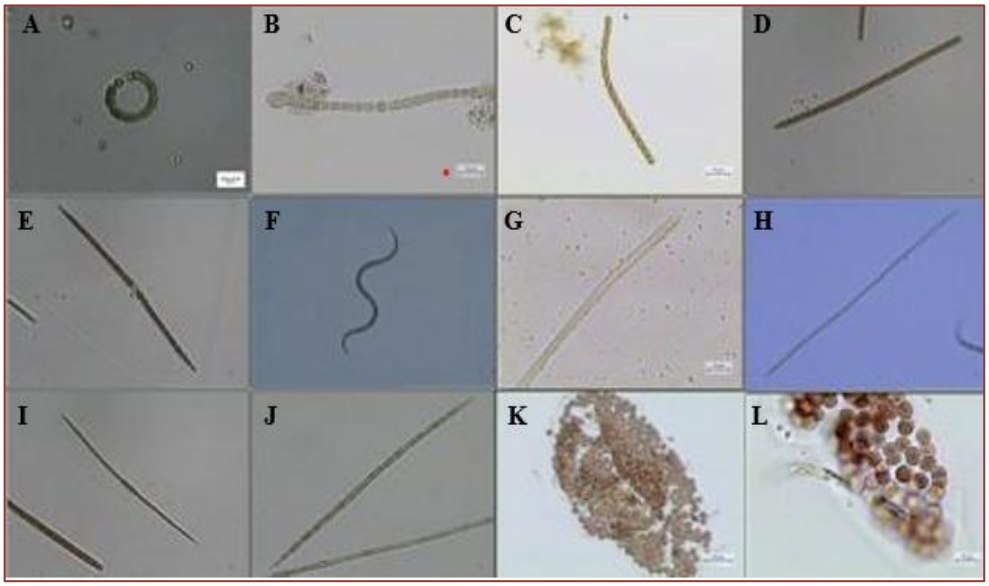
2. CIANOBACTÉRIAS DE INTERESSE AMBIENTAL COMO BIOINDICADOR DA QUALIDADE DA ÁGUA EM REGIÃO DE SECA

A água é considerada um bem de domínio do público, sendo um recurso natural limitado e que possui valor econômico. Sendo que em situações de escassez, a prioridade do uso do recurso deve ser para o consumo humano e dessedentação de animais (POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS-PNRH, 1997). Por causa dessa finitude e

importância da água, no Brasil a gestão do recurso hídrico tem como base a rede nacional de monitoramento da qualidade da água, sendo uma iniciativa da ANA (ANA, 2023).

No que tange ao monitoramento de conformidade, é incluído as observações realizadas pelos usuários dos recursos hídricos para atender os requisitos legais presentes nos marcos regulatórios, sendo a Portaria número 518 do Ministério da Saúde e a Resolução número 357 do CONAMA. Tanto a periodicidade quanto os parâmetros monitorados são determinados pelos órgãos competentes (ANA, 2024). As iniciativas de monitoramento de conformidade são realizadas no âmbito municipal e estadual, especificamente no estado de Pernambuco é realizado o monitoramento de conformidade da qualidade da água dos reservatórios do estado, tendo como base os padrões estabelecidos na legislação e com periodicidade trimestral, sendo que o padrão de contagem de cianobactérias é incluído nas campanhas de monitoramento (APAC, 2024). A seguir é apresentado através da figura 01 os principais gêneros e espécies de cianobactérias:

Figura 01: Gêneros e espécies de Cianobactérias, sendo da esquerda para a direta: (A) Anabaenopsis sp; (B) Anabaena sp.; (C) Pseudoanabaena sp.; (D) Planktothrix agardhii; (E) Aphanizomenon sp.; (F) Raphidiopsis curvata; (G) Pseudoanabaena sp.; (H) Geitlerinema amphibium; (I) Raphidiospsis mediterranea; (J) Cylindrospermopsis raciborskii; (K) e (L) Microcystis wesenbergii.



Fonte: BRASIL (2014) apud MINISTÉRIO DA SAÚDE (2016)

No meio aquático, as cianobactérias pertencem a um dos componentes das fitoplâncton, que junto com as algas microscópicas são responsáveis pela coloração esverdeada da água quando em elevadas densidades. As cianobactérias por possuírem vantagens competitivas como simplicidade morfológica, baixos requerimento de luz e energia, fixação de nitrogênio atmosférico, findam por possuir presença expressa em águas impactadas pelo uso e ocupação do espaço na bacia hidrográfica. Sendo um importante parâmetro para o monitoramento de reservatórios, tendo vista o potencial como bioindicador (APAC, 2024). Sendo que o termo é definido como os bioindicadores de qualidade ambiental, sendo conceituado como espécies, grupos de espécies ou

comunidades biológicas cuja presença, quantidade e distribuição apontam para os impactos ambientais em um ecossistema. Seu uso permite avaliar de forma integrada os efeitos ecológicos que são causados pelas múltiplas fontes de poluição (PRESTES & VINCENCI, 2019). Sendo que quanto maior a concentração de cianobactérias, mais inferior a qualidade (APAC, 2024).

Além da capacidade de bioindicador, as cianobactérias possuem variação nas florações no que se refere a capacidade de produção e potência das cianotoxinas (DUY et al., 2000), sendo que de forma inicial, qualquer cianobactéria pode ser considerada a ter potencial produção de cianotoxinas, devido que a medida que novas pesquisas são realizadas tem sido de forma relativamente comum o fato de que gêneros que antes eram descritos como não produtores, sendo relatados como produtores (BRASIL, 2015). Sendo necessário a constância no monitoramento de espécies com potencial tóxico de forma a prevenir prejuízos à saúde humana e animal e aos ecossistemas (MELO-SANTOS et al., 2022). Sendo destacado a importância de a água bruta ser de qualidade para a pesca e os demais usos onde ocorre contato direto, in natura (APAC, 2024). Além disso, ocorre processos de bioacumulação e/ou biomagnificação de determinadas classes de cianotoxinas em diversos organismos aquáticos e espécies de peixes (BURATTI et al., 2017).

Para ter o maior controle e gerenciamento do recurso natural e tendo uma abordagem preventiva, a legislação ambiental estabelece os padrões de monitoramento, sendo utilizados no monitoramento realizado pela APAC. Sendo que o padrão quantitativo de contagem de cianobactérias é baseado na resolução CONAMA Nº 357/2005, onde é estabelecido classes de água para ser comparado aos limites de concentração de células de cianobactérias.

Sendo que os padrões e o enquadramento das classes podem ser utilizados na gestão ambiental de forma preventiva, o monitoramento realizado pela APAC engloba 21 reservatórios da região do sertão de Pernambuco, englobando a avaliação de contagem de cianobactérias e a classificação nas classes estabelecidas pela norma (APAC, 2024). Sendo de suma importância para a região, pois as características do clima das cidades do sertão são de irregularidades das chuvas e de períodos de estiagem (APRÍGIO, 2021). É comum nos reservatórios nordestinos a presença expressiva e persistente de cianobactérias. Sendo que a dinâmica é associada ao ciclo hidrológico nas bacias dos reservatórios, que provocam distúrbios intermediários, ora favorecendo sua proliferação, ora dando espaço a outros grupos tendo sucessão de forma cíclica. A presença de cianobactérias é associada de forma geral a eutrofização, por causa das vantagens competitivas em cenários de uso e ocupação do solo desordenados, com associação às altas temperaturas e luminosidade abundante da região nordestina (APAC, 2023b).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DELINEAMENTO METODOLÓGICO

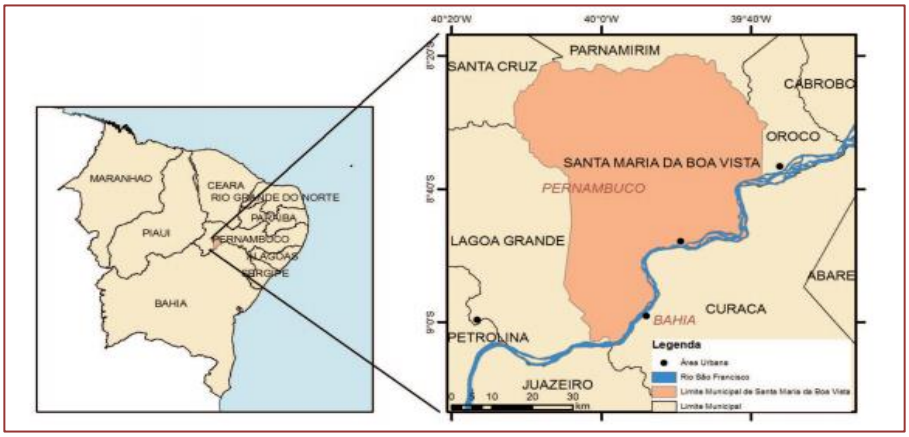
A pesquisa se classifica como quantitativa, pois utiliza a linguagem matemática para descrever as causas de um fenômeno e as relações entre as variáveis, por meio da base de dados de monitoramento ambiental da água da APAC-PE e o estabelecimento de causas e relações (FONSECA, 2002). Quanto à natureza, se classifica como uma pesquisa básica, gerando conhecimentos novos que são úteis à ciência, sem produzir produto ou processo aplicado (GERHARDT e SILVEIRA, 2009). Primeiramente foi definido a

população alvo do estudo, que é bacia hidrográfica do Garça, e delimitando ainda mais a população foi escolhida o reservatório de Saco II, a delimitação considerou a viabilidade da análise e o estado de gravidade do corpo hídrico nos recentes boletins de qualidade de água da APAC, sendo analisado o diagnóstico de qualidade hídrica dos reservatórios disponibilizado em base de dados da APAC dos anos de 2021 e 2022, sendo o mais recente dos últimos dois anos, considerando o parâmetro de contagem de cianobactérias.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO AÇUDE SACO II, DO MUNICÍPIO DE SANTA MARIA DA BOA VISTA-PE

A bacia do riacho das garças abrange uma área de 4.094,10 km^2, sendo inserida de forma total no estado de Pernambuco, sendo 4,16% da área total do estado e estando localizada na porção oeste do estado, entre 08º 08' 48" e 08º 48'00" de latitude sul e 39º 41' 25" e 40º 47' 35" de longitude oeste (APAC, 2023a). Dentre tais cidades, o município de Santa Maria da Boa Vista -PE é composto pelo reservatório do açude saco II, sendo que o código da estação é GA-05, uma abreviação das Garças (APAC, 2024). Sendo que o município é inserido na região do submédio do Vale São Francisco, sendo uma região que abrange as áreas dos estados da Bahia e Pernambuco (EMBRAPA, 2012). A figura (03) demonstra a localização exata da cidade na extensão do nordeste:

Figura 02: Localização esquemática do município de Santa Maria da Boa vista, PE.



Fonte: EMBRAPA (2012)

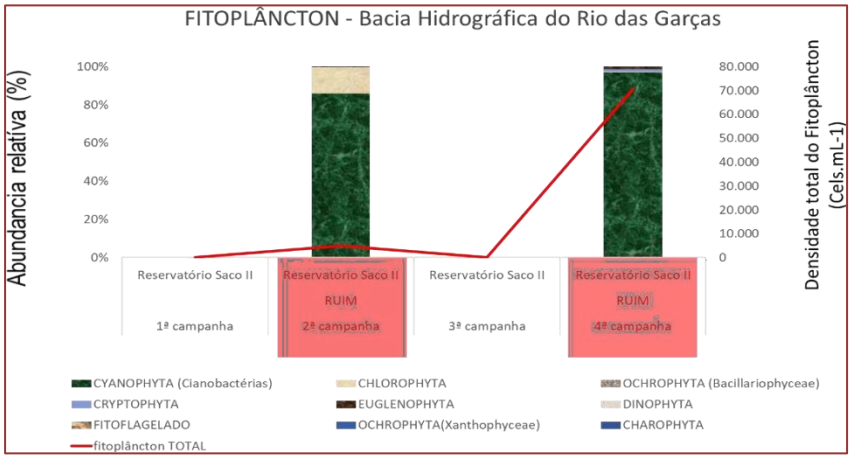
Em relação aos usos múltiplos da água pelo entorno, é utilizado para consumo humano e dessedentação animal, irrigação e para pesca artesanal (ANA, 2019). Em se tratando da irrigação, o método utilizado é o da microaspersão e a cultura irrigada é a do tomate (ANA, 2020). Sendo que os principais usuários são representados pelas seguintes associações: Associação Fazenda Primavera, Associação Produtores de Tomate, Colônia de Pescadores (ANA, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os usos múltiplos do açude em conjunto com a característica de seca da região demonstram a relevância de monitorar a qualidade da água principalmente para o

bioindicador de contagem de cianobactérias da APAC, considerando o período de 2021 a 2022, a qualidade hídrica do reservatório estava ruim no que se refere ao respeito à preservação da vida aquática, sendo que o expressivo percentual de clorofila e a dominância de cianobactérias foram os fatores que influenciaram no valor do índice (APAC,2023b). A figura 03 a seguir demonstra o fitoplâncton e o percentual de grupos que englobam as amostras nas 4 campanhas realizadas durante o período e nele pode-se visualizar o maior percentual para as cianobactérias (APAC, 2023b).

Figura 03: Comunidade de fitoplanctons no reservatório das Garças.



Fonte: APAC (2023 b)

O resultado de dominância de cianobactérias recuperam os estudos de WALTER et al (2018), O'NEIL e colaboradores (2012), FAN et al, (2014), DUY et al. (2000), MELO-SANTOS et al. (2022), BURATTI et al. (2017), BRASIL (2015), sobre a necessidade de monitoramento do parâmetro ambiental e o relevante interesse ambiental que o bioindicador possui, considerando os potenciais impactos socioambientais e o potencial de bioindicação para posterior controle e gerenciamento ambiental do reservatório. Recupera também o estudo de PRESTES & VINCENCI (2019), pois a dominância de cianobactérias reflete a bioindicação, podendo ser utilizada como um instrumento biológico de gestão ambiental para o controle e monitoramento da poluição hídrica.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que o resultado ruim de cianobactérias aponta para a relevância e potencial das cianobactérias como bioindicadores ambientais da qualidade da água, sendo um importante parâmetro de interesse ambiental, servindo como bioindicação para necessidades de intervenção e melhoria no controle e gerenciamento dos recursos hídricos, principalmente em regiões com histórico de seca, como o sertão de Pernambuco. O resultado demonstrado na figura 03 demonstra os desafios para a gestão pública e privada no âmbito da gestão ambiental e na proposição e desenvolvimento de tecnologias ambientais aplicadas na qualidade hídrica do reservatório e da região. O resultado também demonstra a eficácia do uso do bioindicador como um instrumento biológico de gestão ambiental para o monitoramento ambiental de forma preventiva do recurso natural da água em regiões com histórico de escassez hídrica, dado a capacidade das

espécies biológicas das cianobactérias de responder ao nível de poluição do local, decorrente do uso e ocupação do solo.

REFERÊNCIAS

[1] ANA (2023). REDE NACIONAL, REDE DE MONITORAMENTO. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/rede-nacional-rede-monitoramento.aspx. Acessado em 09/04/23.

[2] ANA. Apresentação alocação 2020/2021, saco II. Disponível em: https://www.gov.br/ana/pt-br/todos-os-documentos-do-portal/documentos-sre/resolucoes-e-normativos/regras-especiais-de-uso-da-agua/alocacao-de-agua/pe/apresentacao-alocacao-2020-2021-saco-ii.pdf/view. Acessado em 17/11/2023.

[3] ANA. Termo de alocação de água 2016/2017, sistema hídrico saco II (PE). Disponível em: https://www.gov.br/ana/pt-br/todos-os-documentos-do-portal/documentos-sre/resolucoes-e-normativos/regras-especiais-de-uso-da-agua/alocacao-de-agua/pe/termodealocacaodeagua2016-2017_sacoii.pdf. Acessado em 17/11/2023.

[4] ANA. Termo de Alocação de água 2019/2020, sistema hídrico Saco II (PE). Disponível em : https://www.gov.br/ana/pt-br/todos-os-documentos-do-portal/documentos-sre/resolucoes-e-normativos/regras-especiais-de-uso-da-agua/alocacao-de-agua/pe/taa-saco-ii-2019-2020.pdf. Acessado em 17/11/2023.

[5] APAC . Boletins Hidrológicos, Qualidade da água. Disponível em: https://www.apac.pe.gov.br/rios-e-reservatorios. Acessado dia 06/08/2023.

[6] APAC. Bacia hidrográficas, Bacia Riacho das Garças. Disponível em: https://www.apac.pe.gov.br/bacias-hidrograficas-riacho-das-garcas/163-bacias-hidrograficas-riacho-das-garcas/210-bacia-riacho-das-garcas. Acessado em 17/11/2023a

[7] APAC. Boletim de monitoramento da qualidade das águas dos reservatórios de Pernambuco, número 27. Disponível em: https://www.apac.pe.gov.br/uploads/N---27-08-08-2023-a-28-11-2023.pdf, Acessado em 08/02/2024.

[8] APAC. DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DE ÁGUA DOS RESERVATÓRIOS DE PERNAMBUCO- ANOS de 2021/2022. Recife-PE, Março de 2023b. Disponível em https://www.apac.pe.gov.br/images/media/1680032019_Diagnostico%202021%202022%20RESERVAToRIOS_v2.pdf.

[9] APRÍGIO, Marcelo, JORNAL DO COMÉRCIO: Com seca se expandindo em estado, Pernambuco decreta situação de emergência em 55 municípios do estado de Pernambuco. Disponível em: https://jc.ne10.uol.com.br/pernambuco/2021/09/13039944-com-seca-se-expandindo-pelo-estado-pernambuco-decreta-situacao-de-emergencia-em-55-municipios-do sertao.html#:~:text=O%20indicador%20aponta%20tamb%C3%A9m%20que,da%20m%C3%A9dia%20no%20%C3%BAltimo%20trimestre. Acessado em 09/04/23.

[10] .BRASIL, Ministério da Saúde. Orientações técnicas para o monitoramento de cianobactérias/cianotoxinas nos mananciais de abastecimento de água para consumo humano [recurso eletrônico] / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. – Brasília: Ministério da Saúde, 2016. 22 p.

[11] BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Cianobactérias/ cianotoxinas: procedimentos de coleta, preservação e análise. Brasília, 2015.

[12] BRASIL, Resolução CONAMA n°357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional.

[13] BRASIL. Lei Federal n° 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição.

[14] BURATTI, F. M. et al. Cyanotoxins: Producing organisms, occurrence, toxicity, mechanism of action and human health toxicological risk evaluation. Archives of toxicology, v. 91, n. 3, p. 1049-1130, 2017.

[15] Declaração Universal dos Direitos Humanos da ONU (2023). Objetivos do Desenvolvimento

sustentável no Brasil, água potável e saneamento. Disponível em: https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/6, acessado em 09/04/23

[16] DODDS, W. et al. Eutrophication of U.S. Freshwaters: Analysis of Potential Economic Damages. Environmental Science & Technology, v. 43, n. 1, p. 12-19, 2009.

[17] DUY, T. N. et al. Toxicology and risk assessment of freshwater cyanobacterial (blue-green algal) toxins in water. Reviews of environmental contamination and toxicology, p. 113- 185, 2000.

[18] EMBRAPA. Solos do Município de Santa Maria da Boa Vista: margem esquerda do Rio São Francisco, Estado de Pernambuco/ Tony Jarbas Ferreira Cunha... [et al.]. – Petrolina: Embrapa Semiárido, 2012.

[19] FONSECA, J. J. S. Metodologia da pesquisa científica. Fortaleza: UEC, 2002. Apostila.

[20] Fritz, S. et al. 2009. Geo-wiki.org: The use of crowdsourcing to improve global land cover. Remote Sensing, 1, 345–354.

[21] GERHARDT, TE.; SILVEIRA, DT. Métodos de pesquisa / [organizado por] Tatiana Engel Gerhardt e Denise Tolfo Silveira; coordenado pela Universidade Aberta do Brasil – UAB/UFRGS e pelo Curso de Graduação Tecnológica – Planejamento e Gestão para o Desenvolvimento Rural da SEAD/UFRGS. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2009.

[22] HAMILTON, D. P. et al. Costs of harmful blooms of freshwater cyanobacteria. In: SHARMA, N. K.; RAI, A. K.; STAL, L.J. (Ed.) Cyanobacteria: an economic perspective. 1. ed. John Wiley & Sons, 2014, p. 247-256.

[23] Jiajia Fan, Peter Hobson, Lionel Ho, Robert Daly, Justin Brookes, The effects of various control and water treatment processes on the membrane integrity and toxin fate of cyanobacteria, Journal of Hazardous Materials, Volume 264, 2014, Pages 313-322,ISSN 0304-3894, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.059.

[24] LIYANAGE, H. M. et al. Toxicology of freshwater cyanobacteria. Journal of Environmental Science and Health, Part C, v. 34, n. 3, p. 137-168, 2016.

[25] M. O'Neil, T.W. Davis, M.A. Burford, C.J. Gobler, The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potential roles of eutrophication and climate change, Harmful Algae,Volume 14, 2012, Pages 313-334,ISSN 1568-9883, https://doi.org/10.1016/j.hal.2011.10.027.

[26] MELO-SANTOS, G. L. et al. Aspectos da Ecotoxicologia de Cianobactérias. In.: POMPÊO, M.; CARLOS, V. M.; DORVA, J. C. L. Aspectos da ecotoxicidade em ambientes aquáticos. 1. ed. São Paulo: Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 2022. Cap. 11. p. 164-189.

[27] MINISTÉRIO DA SAÚDE. Gabinete do Ministro. Portaria Nº 888, de 04 de maio 2021

[28] NOSCHANG, PG, SCHELEDER, AFP. A (In)sustentabilidade Hídrica Global e o Direito Humano à Água. Sequência (Florianópolis) [Internet]. 2018Aug;(Sequência (Florianópolis), 2018 (79)):119–38. Disponível em: https://doi.org/10.5007/2177-7055.2018v39n79p119

[29] Prestes, R. M., & Vincenci, K. L. (2019). Bioindicadores como avaliação de impacto ambiental / Bioindicators as environmental impact assessment. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, 2(4), 1473–1493. Recuperado de https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJAER/article/view/3258

[30] Vinicius Tavares Kütter, Gabriel Souza Martins, Nilva Brandini, Renato Campello Cordeiro, João Paulo A. Almeida, Eduardo Duarte Marques. Impacts of a tailings dam failure on water quality in the Doce river: The largest environmental disaster in Brazil, Journal of Trace Elements and Minerals, Volume 5,2023,100084,ISSN 2773-0506.

[31] Walter JM, Lopes FAC, Lopes-Ferreira M, Vidal LM, Leomil L, Melo F, de Azevedo GS, Oliveira RMS, Medeiros AJ, Melo ASO, De Rezende CE, Tanuri A and Thompson FL (2018) Occurrence of Harmful Cyanobacteria in Drinking Water from a Severely Drought-Impacted Semi-arid Region. Front. Microbiol. 9:176. doi: 10.3389/fmicb.2018.00176ff

Capítulo 8

Solução sustentável e eficiente: reutilizando esponjas sintéticas para a remoção de corante da água

Lennon Alonso de Araujo
Eduarda Freitas Diogo Januário
Taynara Basso Vidovix
Gabriela Maria Matos Demiti
Raquel Guttierres Gomes
Jean Paulo Silva Natal
Rosângela Bergamasco

Resumo: A descarga de efluentes industriais contendo corantes, como o laranja safranina, em corpos d'água representa uma grave ameaça à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos. Esse corante, amplamente utilizado em diversos setores, pode causar irritação ocular severa, lesões permanentes e problemas respiratórios. Diante desse cenário, este trabalho investigou o potencial de esponjas sintéticas como adsorventes para a remoção da safranina de soluções aquosas. Os resultados obtidos demonstraram que as esponjas sintéticas apresentaram alta eficiência na remoção do corante, atingindo 100% de remoção em um curto período de tempo. Considerando a dificuldade de reciclagem e o longo tempo de decomposição das esponjas sintéticas, sua aplicação como adsorventes representa uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes industriais, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais causados pela poluição por corantes.

Palavras-chave: Cinética; Efluente; Indústria Têxtil; Pseudossegunda Ordem; Tratamento de água.

1. INTRODUÇÃO

A preservação dos recursos hídricos é um desafio urgente e global. A crescente demanda por água potável, associada à poluição causada pelas atividades humanas, tem colocado em risco a disponibilidade desse recurso essencial para a vida. A busca por soluções sustentáveis para a gestão da água é fundamental para garantir a qualidade de vida das presentes e futuras gerações. (ABUKHADRA; MOHAMED, 2019); (ABUKHADRA; SHABAN; ABD EL SAMAD, 2018). A crescente variedade de poluentes, incluindo corantes, metais pesados, pesticidas e fármacos, lançados nos corpos hídricos tem sobrecarregado os ecossistemas aquáticos, resultando em graves consequências para a saúde humana e ambiental. (LI; ZHU, 2020). A indústria têxtil, cosmética e alimentícia, entre outras, utiliza corantes sintéticos em seus processos, gerando efluentes altamente poluídos por substâncias tóxicas e potencialmente cancerígenas (BHATTI et al., 2020). A presença de corantes nos recursos hídricos é um grande problema, uma vez que eles causam alta carga de poluição orgânica, toxicidade, citotoxicidade, mutagenicidade, genotoxicidade, turbidez e cor indesejada o que ainda pode prejudicar a atividade fotossintética e a demanda bioquímica de oxigênio (CUSIOLI et al., 2019); (IQBAL, ABBAS, NISAR, 2019).

O laranja safranina é um corante catiônico muito utilizado nos setores da indústria farmacêutica, têxtil, alimentícia e bioquímica (JANUÁRIO et al., 2021a). Essa substância apresenta alta toxicidade, podendo causar irritação ocular e cutânea, além de danos irreversíveis à córnea e à conjuntiva, e comprometer o sistema respiratório (GUPTA et al., 2007). É de extrema importância que as indústrias e estações de tratamento invistam em tecnologias capazes de remover de forma eficaz os corantes presentes nos efluentes, a fim de reduzir a poluição dos recursos hídricos e proteger os ecossistemas aquáticos. (JANUÁRIO et al., 2021b).

A busca por métodos mais sustentáveis e eficientes para o tratamento de efluentes contaminados por corantes tem direcionado a atenção para a adsorção, utilizando materiais de baixo custo e alta capacidade de remoção, como biossorventes, resíduos agroindustriais ou outros produtos geralmente descartados (BHATTI et al., 2020). A adsorção é um processo versátil e eficiente para a remoção de contaminantes de efluentes, apresentando diversas vantagens como: alta capacidade de remoção, mesmo em baixas concentrações, facilidade de operação, segurança e baixo custo, devido à disponibilidade de uma grande variedade de materiais adsorventes naturais e de baixo custo (ARAUJO et al., 2018). A transformação de resíduos em adsorventes é uma estratégia promissora para a despoluição de efluentes, aliando a sustentabilidade à redução dos custos de tratamento. Alguns exemplos de pesquisas nessa linha são o uso de cascas de tangerina (JANUÁRIO et al., 2021b) e de pinha (DE ARAUJO et al., 2021), para remoção de corantes, cascas de ovo (MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ et al., 2017) e de semente de Moringa (ARAUJO et al., 2018), para remoção de fármacos, resíduos agrícolas para remoção de metais pesados (SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008), entre outros.

A esponja de lavar louças, item muito presente no nosso cotidiano, é extremamente difícil de ser reciclada, isso porque ela é composta por plástico poliuretano, um material de difícil reciclagem feito de petróleo e outros componentes químicos sintéticos (JOFILI, 2018). Esse item não é compostável e acaba sendo depositado em aterros sanitários onde ficará por tempo indeterminado, tendo em vista que nenhuma fonte de informação consegue definir o tempo de decomposição da esponja (LEITE, 2021); (REIS, 2017).

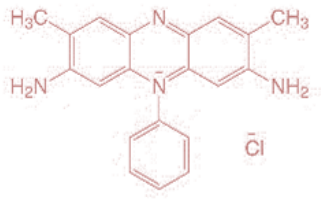
Visando contribuir para a busca de soluções mais sustentáveis, este trabalho investigou a eficácia de esponjas sintéticas na remoção do corante laranja Safranina da água, explorando uma nova aplicação para esse material comum.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. CORANTE LARANJA SAFRANINA

A solução do corante laranja safranina (Inlab, pureza de 95%) foi feita utilizando água deionizada sendo as concentrações lidas em espectrofotômetro UV-Vis (HACH DR 5000) em um comprimento de onda de 520 nm. A Tabela 1 apresenta as características gerais do corante laranja safranina:

Tabela 1: Características gerais do corante laranja safranina

Fórmula molecular	Estrutura química	Peso molecular (g mol−1)	Comprimento de onda (nm)	Carga
$C_{20}H_{19}N_4^+$, Cl^-		350,84	520	Catiônico

Fonte: JANUÁRIO et al., 2021

2.2. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

As esponjas sintéticas foram deixadas de molho em uma solução de hipoclorito de sódio diluído em água destilada por cerca de 20 minutos. Depois, separou-se a parte amarela da parte verde do material, sendo a parte amarela triturada em liquidificador com água destilada. Seguiu-se com a lavagem do material triturado em água quente. O material então foi seco em estufa a 100 °C por 24h.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

As características morfológicas de superfície do adsorvente foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio Quanta FEI, modelo 250. Para essa análise as amostras foram recobertas com ouro a uma espessura de aproximadamente 30 nm.

2.4. ESTUDO CINÉTICO

As amostras foram mantidas em *Shaker* incubadora modelo TE-4200 (TECNAL) sob agitação de 150 rpm a 25^{0}C; com 0,05 g de adsorvente em 50 mL de solução de laranja safranina com concentração inicial de 15 mg L^{-1}. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados de 1 a 1.080 minutos. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. As capacidades de adsorção, qt (mg g^{-1}), e a eficiência de remoção foram calculadas de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$qt = \frac{(C0 - Ct)V}{m} \qquad \text{(Eq.1)}$$

$$\%R = \frac{(C0 - Ct)}{C0} * 100 \qquad \text{(Eq.2)}$$

Em que C0 é a concentração inicial de laranja safranina (mg L^{-1}), Ct é a concentração de laranja safranina em solução no tempo t (mg L^{-1}), V o volume de solução aquosa (L) e m a massa de adsorvente (g).

Os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram ajustados aos dados experimentais.

As equações dos modelos de pseudoprimeira ordem (HO; MCKAY, 1998) e pseudossegunda ordem (HO, 2006) estão representados nas equações 3 e 4, respectivamente.

Modelo de pseudoprimeira ordem:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \qquad \text{(Eq.3)}$$

Onde:

k_1: constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t: são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g^{-1}).

Modelo de pseudossegunda ordem:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2\, t}{1 + q_e K_2\, t} \qquad \text{(Eq.4)}$$

Onde:

k_2: constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g mg^{-1} min^{-1}).

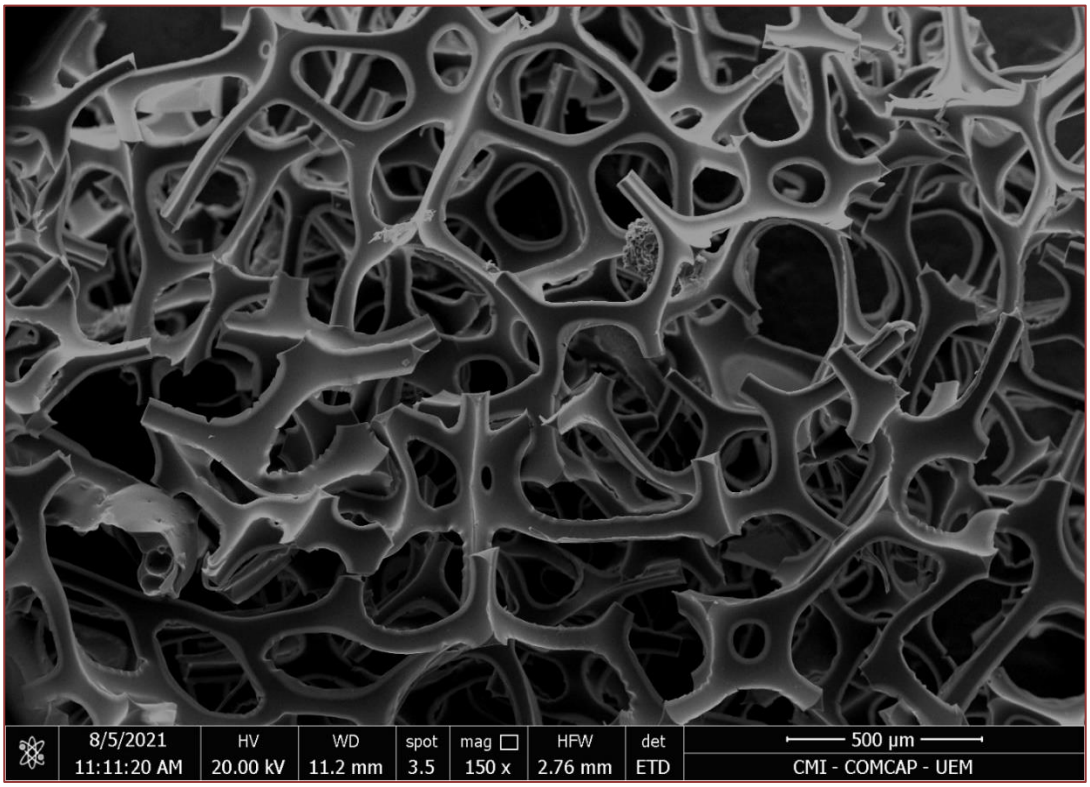
q_e e q_t: são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente produzido foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de observar a superfície do adsorvente. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1– Microscopia eletrônica de varredura do adsorvente



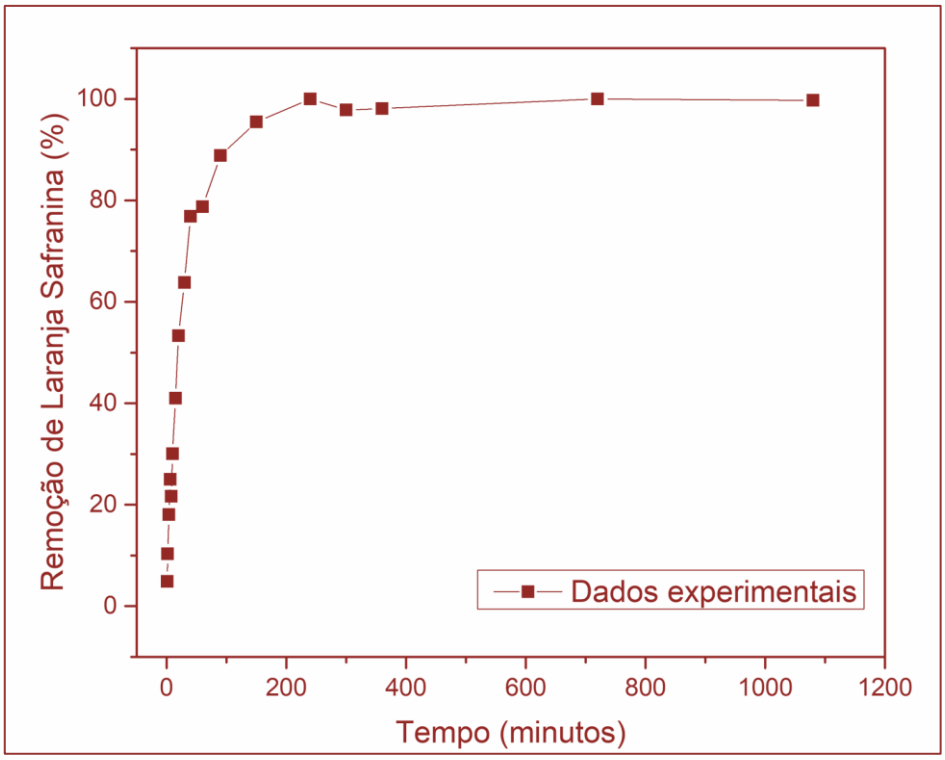
Fonte: Dados da pesquisa

Podemos observar na figura 1 que o adsorvente possui uma grande quantidade de poros assimétricos e heterogêneos o que pode facilitar a fixação de poluentes catiônicos como o laranja safranina (JANUÁRIO et al., 2021b).

3.2. ESTUDO CINÉTICO

Na figura 2 são apresentados os resultados do estudo da cinética de adsorção, sendo os valores expressos em porcentagem de remoção.

Figura 2– Porcentagem de remoção do corante laranja safranina em relação ao tempo



Fonte: Dados da pesquisa

Podemos observar na figura 2 que a porcentagem de remoção do corante laranja safranina pelo adsorvente produzido, aumenta rapidamente chegando a 30% de remoção em apenas 10 minutos. A porcentagem de remoção continua crescendo até chegar próximo a saturação adsorvente, em aproximadamente 240 minutos, chegando em 100% de remoção. Esses valores são superiores se comparados a outros estudos que usaram adsorventes para remoção de corantes como Maroneze et al., (2014) que removeram 60% de azul de remazol, 55% de laranja reativo e 60 % de verde oliva utilizando quitosana e o de Souza, Antunes, Conceição (2013) que removeram 73% de corante Reativo Azul 19 por lama vermelha.

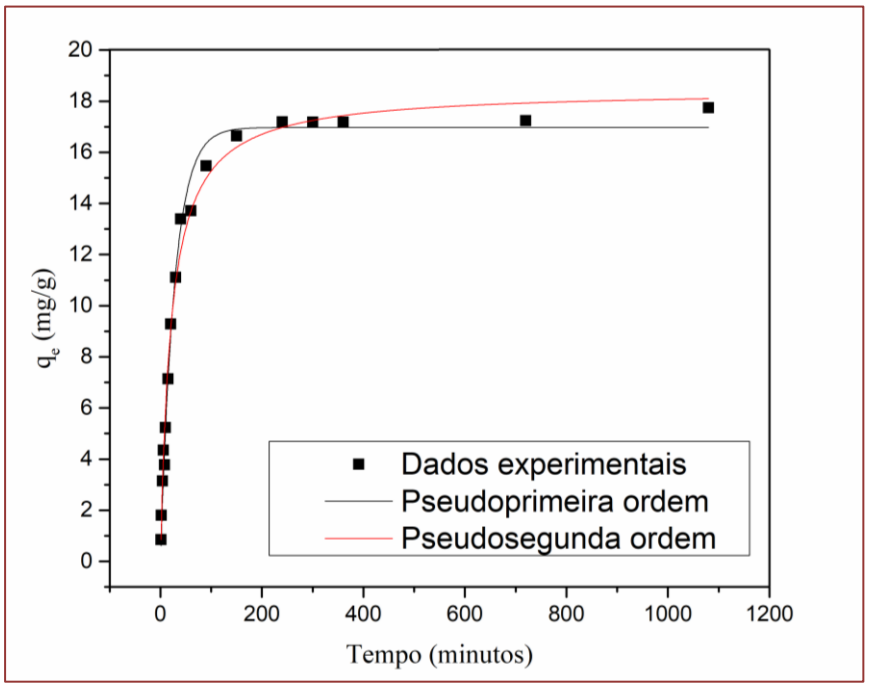
Esses resultados mostram a eficiência do adsorvente produzido a partir de esponjas sintéticas, o qual removeu 100% do corante laranja safranina da água em apenas 4 horas de contato. A figura 3 mostra a diferença da solução controle do corante trabalhado e da solução onde o adsorvente ficou em contato, ambas tiradas após 240 minutos.

Figura 3– Solução controle do corante laranja safranina e solução onde o adsorvente esteve em contato após 240 minutos

Fonte: Dados da pesquisa

Na figura 4 são apresentados os resultados do estudo da cinética de adsorção, sendo os valores expressos em quantidade de corante adsorvida por cada grama de adsorvente.

Figura 4– Quantidade adsorvida de laranja safranina por grama de adsorvente em relação ao tempo



Fonte: Dados da pesquisa

Observando a figura 4, vemos que a adsorção acontece de forma mais rápida no início do processo e vai ficando mais lenta próxima ao equilíbrio, em aproximadamente 240 minutos. Isso acontece devido ao fato de que no início do processo, há uma grande quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção que ao passar do tempo, diminui e as moléculas que já foram adsorvidas dificultam a entrada de uma nova molécula (MARIN et al., 2016).O q_e máximo é alcançado em 1.080 minutos sendo 17,74 mg g^{-1} o que significa que foi adsorvido 17,74 mg de laranja safranina para cada grama do adsorvente. Na tabela 2 são apresentados os parâmetros referentes aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem

Pseudoprimeira ordem				**Pseudossegunda ordem**			
q_e^{exp}	q_e^{cal}	k1	R^2	**q_e^{exp}**	q_e^{cal}	k2	R^2
(mg g^{-1})	(mg g^{-1})	(min^{-1})		**(mg g^{-1})**	(mg g^{-1})	(g mg^{-1} min^{-1})	
17,74	16,97	0,0365	0,98	**17,74**	18,44	0,0026	0,99

Fonte: Dados da pesquisa

A tabela 2 mostra que o modelo de pseudossegunda ordem apresentou um melhor coeficiente de correlação (0,99) e também se aproximou mais do valor de q_e experimental em relação ao modelo de pseudoprimeira ordem. Esse modelo explica a relação entre o adsorvente e o adsorbato através do mecanismo de compartilhamento de forças de valência ou elétrons e sugere que o processo seja a quimiossorção (SHABAN et al., 2017).

4. CONCLUSÃO

A estrutura porosa do adsorvente, caracterizada por poros assimétricos e heterogêneos, conforme observado na microscopia eletrônica de varredura, favorece a interação com espécies catiônicas, como o corante laranja safranina, potencializando a eficiência do processo de adsorção.

Os resultados obtidos foram promissores demonstrando uma capacidade de adsorção excepcional, removendo 100% do corante laranja safranina em apenas 4 horas.

O q_e máximo foi alcançado em 1.080 minutos sendo 17,74 mg g^{-1}, e o modelo de pseudossegunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados experimentais.

A reutilização de esponjas sintéticas como adsorventes para o tratamento de água representa um avanço significativo na busca por soluções sustentáveis e de baixo custo para a descontaminação de recursos hídricos, promovendo a economia circular e reduzindo o volume de resíduos destinados a aterros sanitários.

AGÊNCIAS DE FOMENTO: CNPq, Purific Ltda.

REFERÊNCIAS

[1] ABUKHADRA, M. R.; MOHAMED, A. S. Adsorption Removal of Safranin Dye Contaminants from

Water Using Various Types of Natural Zeolite. **Silicon**, v. 11, n. 3, p. 1635–1647, 2019.

[2] ABUKHADRA, M. R.; SHABAN, M.; ABD EL SAMAD, M. A. Enhanced photocatalytic removal of Safranin-T dye under sunlight within minute time intervals using heulandite/polyaniline@ nickel oxide composite as a novel photocatalyst. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 261–271, 2018.

[3] ARAUJO, L. A. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Moringa oleifera biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7192–7199, 2018.

[4] BHATTI, H. N. et al. Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 861–870, 2020.

[5] CUSIOLI, L. F. et al. Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of Methylene blue contaminant. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 2019.

[6] DE ARAUJO, L. A. et al. Estudo cinético da biossorção de vermelho neutro por casca de pinha (Annona squamosa). **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 43317–43326, 29 abr. 2021.

[7] DE SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; DA CONCEIÇÃO, F. T. Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peró:xido de hidrogênio. **Quimica Nova**, v. 36, n. 5, p. 651–656, 2013.

[8] GUPTA, V. K. et al. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO2 catalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, p. 464–469, 15 maio 2007.

[9] HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

[10] HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

[11] JANUÁRIO, E. F. D. et al. Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review. **Science of The Total Environment**, v. 789, p. 147957, 2021a.

[12] JANUÁRIO, E. F. D. et al. Investigation of Citrus reticulata peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye. **Environmental Technology**, p. 1–37, 21 jun. 2021b.

[13] JOFILI, G. **Esponja de lavar louça: bucha vegetal é opção ecológica**. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/esponja-de-lavar-louca/>.

[14] LEITE, M. B. A. **Tempo de Decomposição dos Materiais**. Disponível em: <https://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/tempo_de_decomposicao_dos_materiais.html>.

[15] LI, Z.; ZHU, M. Detection of pollutants in water bodies: electrochemical detection or photo-electrochemical detection? **Chemical Communications**, v. 56, n. 93, p. 14541–14552, 2020.

[16] M. IQBAL, M. ABBAS, J. NISAR, A. N. Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: A review. **Chem. Int.**, v. 5, n. 1, p. 1–80, 2019.

[17] MARIN, P. et al. Synthesis, Characterization and Application of ZrCl 4 -Graphene Composite Supported on Activated Carbon for Efficient Removal of Fluoride to Obtain Drinking Water. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 479, 2016.

[18] MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

[19] MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ, D. et al. Eggshell as a New Biosorbent for the Removal of Pharmaceuticals From Aqueous Solutions. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 45, n. 12, p. 1700082, dez. 2017.

[20] REIS, G. [QuartaSemEscândalo] E as esponjas de cozinha? São recicláveis? 2017.

[21] SHABAN, M. et al. Upgraded modified forms of bituminous coal for the removal of safranin-T dye from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 22, p. 18135–18151, 2017.

[22] SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017–6027, set. 2008.

Capítulo 9

Aplicação de zeólitas modificadas para remoção pesticidas de águas contaminadas

Marcos Rogério Munis Costa
Quelen Leticia Shimabuku-Biadola
Gessica Wernke
Jean Paulo Silva Natal
Rosangela Bergamasco

Resumo: Diante preocupação existente com a qualidade da água no mundo, por conta da presença de inúmeros contaminantes que estão sendo encontrados em corpos hídricos, inúmeras técnicas de tratamento de água estão sendo estudadas. Desta forma, o processo de adsorção tem se mostrado eficiente, de baixo custo de operação e instalação e fácil operação para a remoção desses contaminantes nocivos ao ambiente e a saúde humana. Entretanto, a escolha do material adsorvente adequado é de suma importância para a eficiência do processo de tratamento. Por conta disso, o presente trabalho estudou a aplicação de zeólitas naturais e modificadas para remoção de pesticidas (2,4-D, Hexazinona, Carbendazim), de meios aquosos, no processo de adsorção. Os resultados obtidos alcançando um qe de 6,83 mg/g para a ZF.

Palavras-chave: fármacos; contaminantes; zeólita.

1. INTRODUÇÃO

A água é de suma importância para a vida e atende as necessidades humanas. A demanda por esse líquido vem crescendo por conta do aumento da população mundial e da produção industrial. Entretanto, a disponibilidade de água em qualidade e quantidade adequada vem sendo cada vez menor, uma vez que, uma grande diversidade de contaminantes estão sendo encontrados em águas superficiais e subterrâneas (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; SPOSITO et al., 2018).

Diante disto, a ocorrência de fatores que podem comprometer a disponibilidade de água em quantidade e qualidade adequada, tais como a presença de metais tóxicos, compostos orgânicos, fármacos e agroquímicos, podem prejudicar a qualidade de água e a saúde humana (ARAÚJO et al., 2018; MEI et al., 2018). Desta forma, técnicas de tratamento estão sendo desenvolvidas com o objetivo de adequar a qualidade da água as condições recomendadas por órgãos reguladores.

O 2,4-D é um herbicida de grande uso na agricultura, empregado no controle de plantas daninhas em pós-emergência e dessecação, porém é um dos principais produtos cuja utilização vem sendo questionada quanto ao risco ambiental. Com o uso extensivo e muitas vezes inadequado, tornou-se um problema, principalmente devido à contaminação do solo e de água subterrânea (FU et al., 2009) (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2007).

A Hexazinona é um herbicida sistêmico, apresentado sob a forma de granulado dispersível com eficiência no controle de plantas daninhas, de folhas largas e gramíneas, tanto em pré como em pós-emergência precoce infestantes na cultura da cana-de-açúcar. Este herbicida é altamente tóxico em contato com animais, muito perigoso ao meio ambiente. O carbendazim, é um fungicida sistêmico de translocação ascendente do grupo químico benzimidazol, composto por carbendazim que apresenta como mecanismo de ação a inibição da biossíntese de β-tubulina na mitose (B1).

Por conta disso, a necessidade de se obter água com qualidade para atender as necessidades humanas, novas técnicas estão sendo desenvolvidas para remoção dos contaminantes de água. Dentre as quais, pode-se citar o estudo de materiais adsorvente para aplicação no processo de adsorção. O processo de adsorção é um processo de separação tem se mostrado vantajoso, pois, é de fácil implementação e instalação, baixo custo operacional e ambientalmente amigável (SOPHIA A.; LIMA, 2018; DE SOUZA).

Dentre os materiais comumente empregados como materiais adsorventes pode-se citar o carvão ativado, zeólitas e resinas sintéticas (GEANKOPLIS, 1998). O emprego de zeólitas naturais tem se mostrado vantajoso, pois, esses materiais atuam como adsorvente ou promove troca iônica removendo íons indesejáveis do meio aquoso (WIBOWO et al., 2017).

Por conta disso, a presente pesquisa estuda a aplicação de zeólitas naturais e modificadas para remoção de contaminantes emergentes agrotóxicos de meios aquosos, no processo de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Foram selecionadas zeólitas naturais (ZN) e dois tipos de zeólitas modificadas (SFM e ZF, com ferro+manganês e ferro, respectivamente) realizados pela Indústria Celta Brasil. Os pesticidas utilizados foram 2,4-D, Carbendazim e Hexazinona.

Para a análise da granulometria, foram utilizadas peneiras que selecionaram partículas entre 600 e 425 µm. As zeólitas foram lavadas conforme a metodologia descrita em NARIN; ALBAYRAK e ULKU (2010). Em seguida, as zeólitas foram colocadas em uma estufa com circulação de ar a 65°C por 24 h.

A troca iônica, é um processo que tem por finalidade homogeneizar as características morfológicas dos fragmentos zeolíticos, sendo assim, 10,0 g da zeólitas foram colocadas em contato com 100 mL de solução de NaCl (2,0 $mol.L^{-1}$) a 25 °C durante 24 h.

Outra análise foi a dessilicalização do material zeolítico em meio aquoso, para garantir uma maior quantidade de mesoporos na zeólita e favorecer a funcionalização do material. Seguindo a metodologia de Groen; Sano; Moulijn e Pérez-Ramírez (2007). Em seguida, a suspensão foi filtrada, lavada com água destilada até pH neutro e seca a 110°C por 6 h.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A zeólitas foram caracterizadas através da técnica de difratometria de raios-x (DRX), para analisar a estrutura cristalina de uma amostra (cristalografia por raios X) ou para identificar e quantificar fases cristalinas em uma amostra e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a análise de características micro e nanoestrutural de amostras sólidas.

2.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram colocadas em solução de contaminante 2,4-D (50 mg/L), carbendazim (15 mg/L) e hexazinona (40 mg/L), 0,015 g do material zeolítico. E em seguida essa mistura foi levada a agitação, para o processo de adsorção, em duplicata.

Com o auxílio do espectrofotômetro (UV vis hach Dr 5000), foi aferida a concentração inicial da solução (Ci) e assim, pode-se colocar as misturas em agitação (150 rpm) a 25°C. Após a retirada das misturas com o auxílio do espectrofotômetro novamente foi medida a concentração final da solução (Ce) e assim, a partir da Equação I, obtém-se as capacidades (qe) das zeólitas.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \qquad (1)$$

Onde: C_i: Concentração inicial da solução de água com contaminante (mg/L); C_e: Concentração final obtida após a atividade adsortiva das zeólitas (mg/L); V: Volume de solução utilizado (L); m → Massa de zeólitas utilizada (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A difração de Raio-X, mostra a conformação da cristalinidade do material, ou de forma técnica, apresenta o ângulo formado pela difração de um raio incidente na célula unitária do material. Estes parâmetros foram obtidos para os três tipos de materiais, e estão representados nas Figuras 1, 2 e 3.

Figura 1 - Gráfico Intensidade (u.a.) x 2θ, da zeólita de ZN.

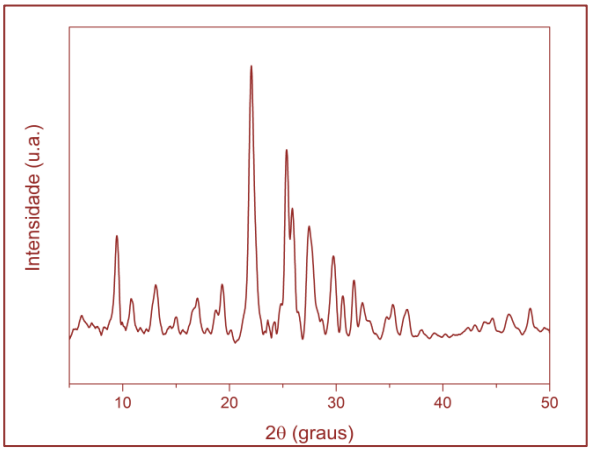


Figura 2 - Gráfico Intensidade (u.a.) x 2θ, da zeólita ZF.

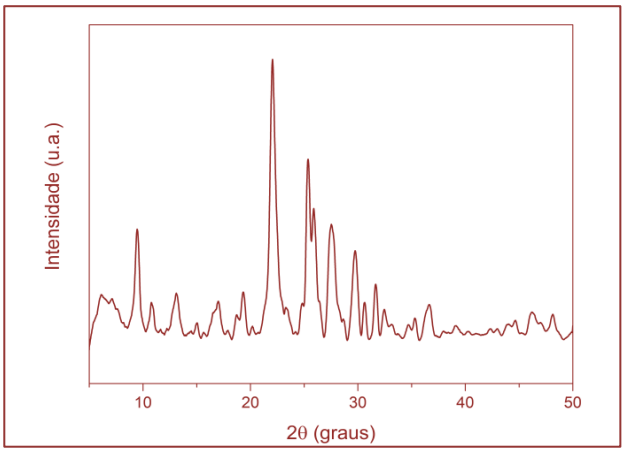
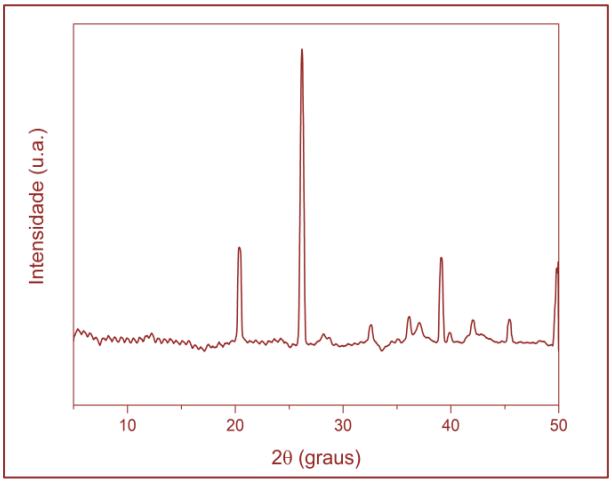


Figura 3 - Gráfico Intensidade (u.a.) x 2θ, da zeólita SFM.



Pode-se notar que os picos de difração da Figura 1 e 2, são muito semelhantes, já, a Figura 3, apresenta um grande pico de difração que por sua vez pode ser interpretada como uma diferença na conformidade da estrutura cristalina da SFM em relação aos outros dois materiais.

A análise da microscopia eletrônica foi realizada para os três materiais utilizados. Nas Figuras 4 e 5 está a ZN, com diferentes aumentos.

Figura 4 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita natural – 200x

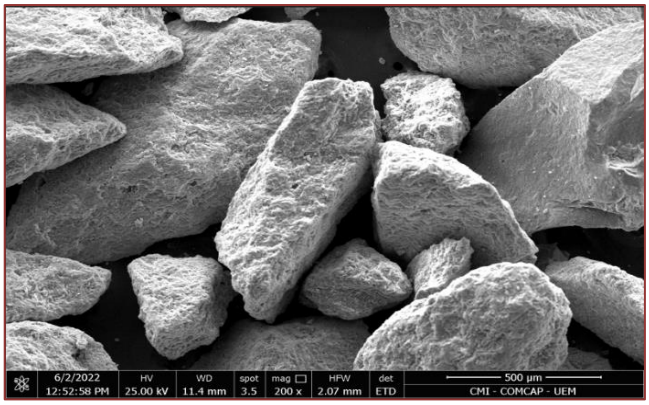
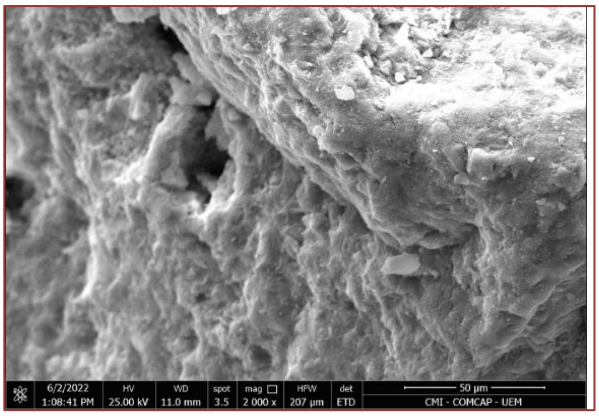


Figura 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita natural – 2000x



A partir da MEV, pode-se notar as definições de Liu et al., 2016; Mansoor et al., 2018, sobre a zeólita ser um material com potencial de emprego como um material adsortivo por sua conformidade irregular possibilitando o acontecimento do fenômeno da adsorção.

As Figuras 6 e 7, mostram as capturas das imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura para a ZF.

Figura 6 - Microscopia Eletrônica Eletrônica de Varredura da zeólita ZF – 200x

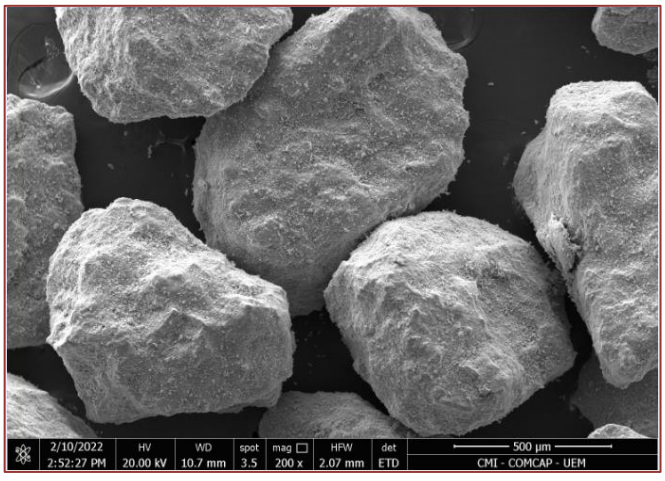
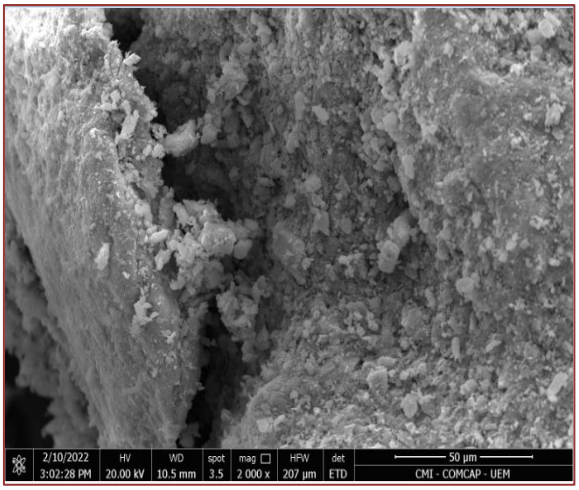


Figura 7 – Microscopia de Varredura da zeólita ZF – 2000x



Comparando-a à zeólita natural, pode-se verificar que a modificação realizada com ferro alterou levemente a estrutura superficial da zeólita, mantendo presente as irregularidades na superfície do material.

Para a zeólita SFM, seguem as Figuras 8 e 9.

Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita SFM – 200x

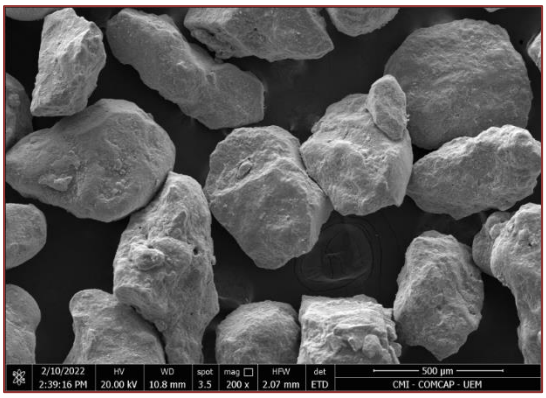
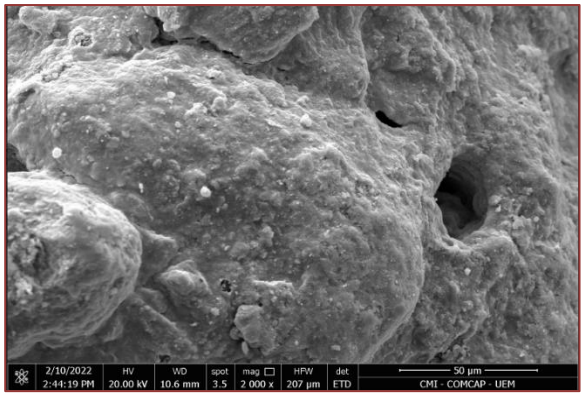


Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita ZFM – 2000x



Em relação às zeólitas estudadas podemos ver que a SFM também apresenta um alto grau de porosidade, e junto a isso, sua superfície é irregular.

3.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Neste ensaio foi utilizado os três tipos de zeólitas em soluções dos contaminantes. Os resultados estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados para teste de adsorção.

Pesticida	Zeólita	Ci (mg/L)	Cf1 (mg/L)	Cf2 (mg/L)	Cf média (mg/L)	qe (mg/g)	Remoção (%)
Hexazinona	ZN 600/425	42,34	38,40	43,25	40,825	3,03	3,58%
	SFM 600/425	42,34	37,37	43,28	40,325	4,03	4,76%
	ZF 600/425	42,34	42,62	36,33	39,475	5,73	6,77%
2,4-D	ZN 600/425	51,14	51,78	43,81	47,795	6,69	6,54%
	SFM 600/425	51,14	43,94	51,78	47,86	6,56	6,41%
	ZF 600/425	51,14	52,21	44,46	48,335	5,61	5,48%
Carbendazim	ZN 600/425	14,98	11,54	13,05	12,295	5,37	17,92%
	SFM 600/425	14,98	15,00	11,03	13,015	3,93	13,12%
	ZF 600/425	14,98	12,01	11,12	11,565	6,83	22,80%

Fazendo uma análise do processo, pode-se notar que as remoções dos compostos foram baixas, chegando a um máximo de 22,80%. Isso pode vir a ser justificado pela polaridade dos compostos comparado às das zeólitas, ou até mesmo pela granulometria selecionada inicialmente.

Em busca de melhores resultados foram feitas modificações nas superfícies do material zeolítico natural. A primeira modificação foi a de troca iônica, onde a fim de homogeneizar as características morfológicas dos fragmentos zeolíticos. A segunda modificação foi a deposição de nanopartículas magnéticas, na qual o adsorvente modificado foi produzido com base no método de coprecipitação em solução aquosa (RASHAD et al, 2012).

Foram utilizadas as mesmas condições iniciais do ensaio anterior, porém os testes foram feitos apenas para hexazinona e carbendazim, e assim os resultados obtidos foram os presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados para teste de adsorção.

Pesticida	Zeólita	Modificação	Ci (mg/L)	Cf1 (mg/L)	Cf2 (mg/L)	Cf média (mg/L)	qe (mg/g)	Remoção (%)
Hexazinona	ZN 600/425	Troca Iônica	20,51	20,18	18,42	19,3	2,42	5,90%
	ZN 600/425	NPs de Fe	20,51	18,98	19,92	19,45	2,12	5,17%
Carbendazim	ZN 600/425	Troca Iônica	10,12	9,17	9,68	9,425	1,39	6,87%
	ZN 600/425	NPs de Fe	10,12	9,31	8,35	8,83	2,58	12,75%

Analisando os dados obtidos, pode-se notar que as modificações com nanopartículas e as trocas iônicas realizadas não foram eficazes para o processo de adsorção. A granulometria da zeólita pode ter afetado na impregnação das nanopartículas e desfavorecido a troca iônicas.

Com a baixa remoção dos testes anteriores, em uma nova tentativa de potencializar a remoção dos contaminantes com os materiais zeolíticos, foram adicionadas novas variáveis no processo o tamanho de partículas e a dessilicalização do material zeolítico em meio aquoso, para garantir uma maior quantidade de mesoporos na zeólita e favorecer a funcionalização do material. E assim, a partir das mesmas condições iniciais anteriores, foram obtidos os resultados do ensaio (Tabela 3).

Tabela 3 – Resultados para teste de adsorção

Pesticida	Zeólita	Modificação	Ci (mg/L)	Cf1 (mg/L)	Cf2 (mg/L)	Cf média (mg/L)	qe (mg/g)	Remoção (%)
Hexazinona	ZN 600/425	Des + NPs de Fe	36,61	34,84	35,40	35,12	2,98	4,07%
	ZN 600/425	Dessilicalização	36,61	35,75	36,20	35,975	1,27	1,73%
	ZN 850/600	Dessilicalização	36,61	36,10	36,33	36,215	0,79	1,08%
	SFM 425/250	Dessilicalização	36,61	36,50	36,06	36,28	0,66	0,90%
	ZF 600/425	Dessilicalização	36,61	36,32	35,36	35,84	1,54	2,10%
Carbendazim	ZN 600/425	Des + NPs de Fe	10,30	9,81	9,74	9,775	1,05	5,10%
	ZN 600/425	Dessilicalização	10,30	8,92	9,88	9,4	1,8	8,74%
	ZN 850/600	Dessilicalização	10,30	10,40	9,50	9,95	0,7	3,40%
	SFM 425/250	Dessilicalização	10,30	10,35	9,34	9,845	0,91	4,42%
	ZF 600/425	Dessilicalização	10,30	10,60	9,33	9,965	0,67	3,25%

Sendo assim, pode-se notar que as modificações realizadas não foram suficientes para aumentar a capacidade adsortiva do processo de remoção de pesticidas utilizando zeólitas. Por fim, conclui-se que com as remoções apresentadas nos 3 ensaios não seria vantajoso levar o estudo de alguma a fundo, pois não trariam resultados eficazes. Portanto, estudou-se novas possíveis influências do contaminante com o material adsortivo.

A fim de estudar a influência que o pH do sistema tem no processo de adsorção, foram feitos testes com Carbendazim e Hexazinona, variando o pH deles na faixa de 2 a 10. O material zeolítico utilizado neste processo foi a ZF. Sendo assim, segue as composições de cada sistema testado nas tabelas abaixo.

Tabela 4 – Resultados para teste de adsorção, com pH variando.

Pesticida	pH	Ci (mg/L)	Cf1 (mg/L)	Cf2 (mg/L)	Cf média (mg/L)	qe (mg/g)	Remoção (%)
Hexazinona	2,36	8,79	8,03	7,35	7,69	1,10	12,51
	4,00	9,97	8,97	9,72	9,35	0,63	6,27
	6,00	9,85	8,35	9,50	8,93	0,92	9,39
	8,15	9,97	8,65	9,73	9,19	0,78	7,82
	10,00	9,86	9,71	9,83	9,77	0,09	0,91
Carbendazim	2,00	13,70	10,41	11,29	10,85	2,85	20,80
	4,00	13,53	11,31	8,78	10,05	3,49	25,76
	6,00	10,77	8,41	9,52	8,97	1,81	16,76
	8,00	10,02	9,10	9,24	9,17	0,85	8,48
	10,00	9,73	10,00	9,34	9,67	0,06	0,62

Fazendo uma análise dos resultados obtidos, pode-se notar que para o carbendazim na presença de um meio ácido, a adsorção do composto é maior. E, para Hexazinona, o mesmo ocorre, porém, em quantidades menores, pode-se notar que na presença de um pH básico, o material adsorve menos de 1% do contaminante.

Por fim, fazendo uma análise geral do estudo, é de se pensar que a adsorção possa ter sido dificultada pela grande estabilidade química que os pesticidas apresentam em sua composição, como discutido no estudo de Nascimento, L. et al. 2016. Além disso, também pode-se levar em conta o tamanho da molécula que tende a ser adsorvida, pois caso haja um impedimento estérico dos sítios ativos o processo adsortivo é dificultado.

Observou-se que o adsorvente utilizado e as modificações propostas não alcançaram os resultados esperados, evidenciando a necessidade de novos estudos em relação às modificações e características do material a ser produzido.

4. CONCLUSÃO

Através da caracterização dos materiais, natural e modificada, observou-se uma superfície porosa e irregular. Os materiais não apresentaram uma alta capacidade de adsorção, surgindo então a necessidade da modificação dos mesmos. Após, as primeiras modificações nas superfícies dos materiais podem-se notar que a capacidade adsortiva não teve alterações expressivas, e assim na tentativa de estudar outras variáveis que poderiam influenciar o processo utilizou-se a variação de pH da solução. Com a variação do pH foi evidente a baixa da capacidade adsortiva com o aumento da basicidade da solução.

Por fim, o presente estudo prova a importância do avanço de novas tecnologias para tratamento de águas contaminadas. Sendo assim, ao que tange a potencialização do processo adsortivo, novas caracterizações no material poderiam ser feitas junto a uma análise mais profunda dos contaminantes. Portanto, torna-se necessário um futuro estudo de novas modificações nos materiais.

REFERÊNCIAS

[1] ARAÚJO, C. V. M. et al. Habitat fragmentation caused by contaminants: Atrazine as a chemical barrier isolating fish populations. Chemosphere, v. 193, p. 24–31, 2018.

[2] BARRIOS-ESTRADA, C. et al. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. Science of the Total Environment, v. 612, p. 1516–1531, 2018.

[3] DE SOUZA, F. M.; DOS SANTOS, O. A. A.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay. Environmental Science and Pollution Research, v. 26, n. 18, p. 18329–18342, 2019.

[4] GEANKOPLIS, C. J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3. ed. [s.l: s.n.] LIU, C. et al. Relationship between acidity and catalytic reactivity of faujasite zeolite: A periodic DFT study. Journal of Catalysis, v. 344, n. November 2017, p. 570–577, 2016.

[5] GROEN, Johan C. et al. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. Journal of Catalysis, v. 251, n. 1, p. 21-27, 2007.

[6] NASCIMENTO, L et al. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. Revista Mangaio Acadêmico, v. 1, n.1, jan/jun, 2016 – ISSN 2525-2801.

[7] Liu, Zhigao, Yuxiang Huang, and Guangjie Zhao. "Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by ZnCl2 activation." BioResources 11.2 (2016): 3178-3190.

[8] MANSOOR, E. et al. Impact of long-range electrostatic and dispersive interactions on theoretical predictions of adsorption and catalysis in zeolites. Catalysis Today, v. 312, n. December 2017, p. 51–65, 2018.

[9] MEI, X. et al. Pharmaceuticals and personal care products in the urban river across the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and a snapshot of influence of rainfall. Journal of Hazardous Materials, v. 359, n. July, p. 429–436, 2018.

[10] NARIN, Güler; ALBAYRAK, Çisem Bulut; ÜLKÜ, Semra. Antibacterial and bactericidal activity of nitric oxide-releasing natural zeolite. Applied Clay Science, v. 50, n. 4, p. 560-568, 2010.RASHAD, M. M.; EL-SAYED, H. M.; RASLY, M.; NASR, M. I. Induction heating studies of magnetite nanospheres synthesized at room temperature for magnetic hyperthermia. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, n. 23, p. 4019-4023, 2012/11/01/ 2012.

[11] SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 150, n. June 2017, p. 1–17, 2018.

[12] SPOSITO, J. C. V. et al. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (Danio rerio) embryos. Chemosphere, v. 209, p. 696–704, 2018.

[13] WIBOWO, E. et al. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. Desalination, v. 409, p. 146–156, 2017.

Capítulo 10

Adsorção de diuron e atrazina por cascas de Moringa oleifera LAM *e a liberação de cor no meio aquoso*

Luís Fernando Cusioli
Diana Aline Gomes
Jean Paulo Silva Natal
Rosangela Bergamasco

Resumo: A agricultura é uma significativa fonte de produção de alimentos e para que a produção seja cada vez mais lucrativa são utilizados defensivos agrícolas, os quais se usados de forma descontrolada se tornam poluentes, e dentre estes poluentes estão classificados os herbicidas, inseticidas e fungicidas. Os tratamentos convencionais de água não são eficientes na remoção de agrotóxicos da água, com isso a adsorção é considerada uma das melhores alternativas para remoção de poluentes orgânicos, considerando sua natureza universal, baixo custo e facilidade de operação. Assim, o intuito do presente trabalho foi comparar a adsorção dos herbicidas diuron e atrazina em cascas de *Moringa oleifera* LAM utilizadas in natura, tratadas quimicamente e termicamente e avaliar a influência da liberação de cor do adsorvente no meio aquoso. Foram variados os tempos de contato em 1, 2 e 4 horas, sendo observada impossibilidade de leitura da concentração final dos herbicidas, sendo tal fato justificado pela liberação de cor proveniente do adsorvente no meio aquoso. Em outro teste foi comprovada esta liberação de cor, que foi minimizada por processos de lavagem prévias do adsorvente. Portanto, conclui-se que as cascas de *Moringa oleifera* LAM possuem potencial de adsorção dos herbicidas, e os adsorventes devem passar por processos de lavagem prévia para retirada dos componentes que conferiam cor ao meio aquoso.

Palavras-chave: Herbicidas; Cor; Casca de *Moringa oleifera* LAM; Adsorventes.

1. INTRODUÇÃO

A água de mananciais superficiais pode conter impurezas, tais como sedimentos, partículas em suspensão, dissolvidas e coloidais, além de microrganismos patogênicos, sendo conveniente a remoção de tais impurezas para sua utilização adequada (ARANTES *et al*. 2012). Considerando a poluição por agrotóxicos, sabe-se que a agricultura é uma significativa fonte de poluentes. A agricultura moderna, visando a constante elevação de produtividade e maximização dos lucros, utiliza uma carga elevada de agroquímicos, principalmente herbicidas, inseticidas e fungicidas (GRÜTZMACHER *et al*. 2008).

Dentre as técnicas de tratamento de água, a adsorção é considerada uma das melhores alternativas para remoção de poluentes orgânicos solúveis e insolúveis, considerando sua natureza universal, baixo custo e facilidade de operação. Basicamente, esse processo é a acumulação de uma substância, no caso, poluente, na superfície de adsorvente sólido (ALI *et al.* 2012).

Atualmente há o interesse na transformação de resíduos sólidos orgânicos em adsorventes para a remoção de diversos micropoluentes (SCHRÖDER *et al*. 2011). Tendo em vista tal constatação, é possível enquadrar as cascas de *Moringa oleifera* LAM como adsorvente de interesse. Esta por sua vez, é uma planta de porte médio, de origem indiana. Sendo demonstrado na Figura 1

Figura 1: Planta *Moringa oleifera* Lam

Disponível em <http://www.afrol.com/articles/35546> Acesso em 30 de julho de 2017.

Suas sementes têm sido frequentemente utilizadas como coagulante no tratamento de água para abastecimento, sendo a casca da semente considerada um resíduo. Estudos prévios indicaram alto potencial das cascas na remoção de poluentes em amostras aquosas, tais como metais e compostos orgânicos (AKHTAR *et al*. 2007). Na Figura 2 estão representadas as partes da vagem, casca e semente da *Moringa oleifera* Lam.

Figura 2: Partes do fruto da *Moringa oleifera* LAM (A) vagem, (B) casca e (C) sementes.

Disponível em: <https://www.themoringa.com/articles/hiv-and-aids-moringas-role-treatment> Acesso em 30 de julho de 2017.

Os resíduos sólidos orgânicos podem ser utilizados como adsorventes nas seguintes formas: *in natura*, tratados quimicamente e tratados termicamente. A ativação tem sido utilizada para a remoção de matéria orgânica presente na superfície do adsorvente e o tratamento térmico, para aumentar a superfície de contato (AKHTAR *et al*. 2007).

Considerando o exposto acima, o objetivo do presente trabalho foi comparar a adsorção dos herbicidas diuron e atrazina pelas cascas de *Moringa oleifera* LAM utilizadas *in natura*, tratadas quimicamente e tratadas termicamente e a avaliação da influência da liberação da cor do adsorvente no meio aquoso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) e O Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá – Campus sede Maringá.

2.1. PREPARO DA CASCA DE MORINGA OLEIFERA LAM

As sementes de *Moringa oleifera* LAM foram adquiridas da Universidade Federal de Aracaju, em Aracaju – SE. Foram selecionadas sementes saudáveis, e as cascas foram retiradas manualmente, as quais foram trituradas em liquidificador industrial (Poli LS04MB). Então, as mesmas foram lavadas com água deionizada. A secagem foi realizada em estufa micro processada com circulação de ar (SX CR/42) à 105ºC por um período de 12h. (AKHTAR *et al*., 2007).

O tratamento químico foi realizado com metanol 0,1M. Após lavagem com água deionizada, as mesmas foram submetidas a contato com solução de ácido nítrico 0,1M durante 1h. Após esse período, foi realizada novamente a lavagem. Então foram secas em estufa à 105ºC por um período de 12h (AKHTAR *et al*., 2007).

O tratamento térmico foi realizado em forno mufla a 300 ºC (Forno Jung 10.012). Após atingir a temperatura ambiente, o adsorvente foi retirado do equipamento e colocado em um dessecador. Então as partículas foram separadas por tamanho através de peneiramento, sendo selecionadas as de 500µm, devido ao maior rendimento no peneiramento. (AKHTAR *et al.*, 2007).

2.2. ANÁLISES ESTRUTURAIS DE MORFOLOGIA

Amostras da casca *in natura* e tratada termicamente foram analisadas em Microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Superscan SS 550 (Shimadzu).

2.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA E DIURON

As soluções de atrazina e diuron foram preparadas a partir de um produto comercial de atrazina e diuron (500 SC Nortox®). 25 mL de solução de atrazina e diuron, com concentração de 5 $mg.L^{-1}$, foram colocadas em contato com 0,5g dos adsorventes *Moringa oleifera* LAM *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente. As amostras foram retiradas e filtradas em membranas de acetato de celulose de 45 µm após o tempo de contato 1, 2 e 4h em mesa agitadora (Tecnal TE-4200) a 180 rpm. As leituras da concentração final de atrazina e diuron foram realizadas em espectrofotômetro (Hach DR 5000) à 222 e 247nm, respectivamente. Para os ensaios de adsorção, os testes foram realizados em duplicata. Sendo a Equação 1, a porcentagem de remoção de cada contaminante. Sendo, Ce a concentração inicial e Cf a concentração final.

$$\%\ remoção = \frac{Ce - Cf}{Ce} \times 100 \qquad (1)$$

2.4. QUANTIFICAÇÃO DA COR LIBERADA PELAS CASCAS DE MORINGA OLEIFERA LAM IN NATURA

A fim de verificar a liberação de cor proveniente das cascas de moringa, foi realizado um experimento no qual foram deixados 2,5g das cascas *in natura* e tratada termicamente em contato com 150 mL de água deionizada, sob agitação constante. Após 1h, a amostra foi filtrada e a água foi analisada a partir da leitura de cor em espectrofotômetro (Hach DR 5000) no comprimento de onda 455 nm. Esse processo foi repetido 4 vezes, sendo deixado por 1 h, cada procedimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ESTRUTURA MORFOLÓGICA DA CASCA IN NATURA E TRATADA TERMICAMENTE

A Figura 3 e a Figura 4 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das partes do fruto da Moringa.

Figura 3: Estrutura morfológica da casca *in natura* com magnitude de 150x (A) e 1000x (B)

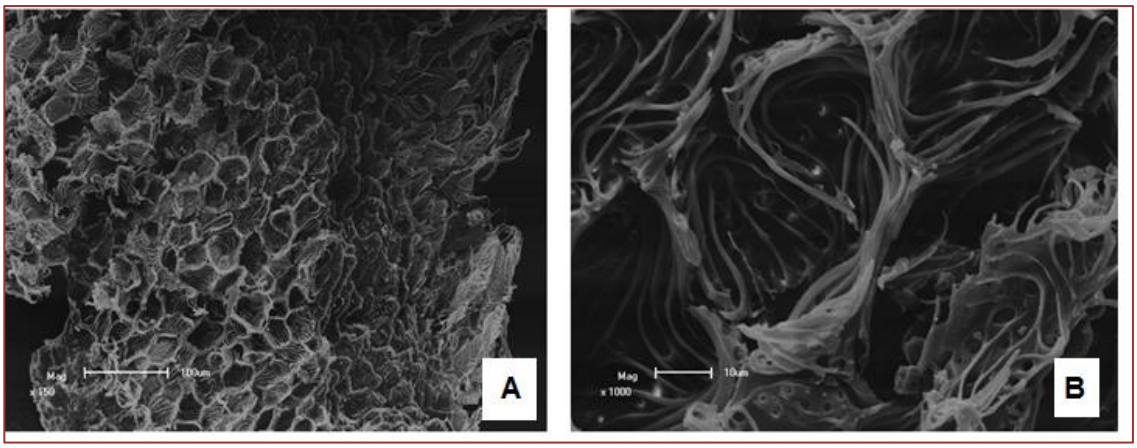
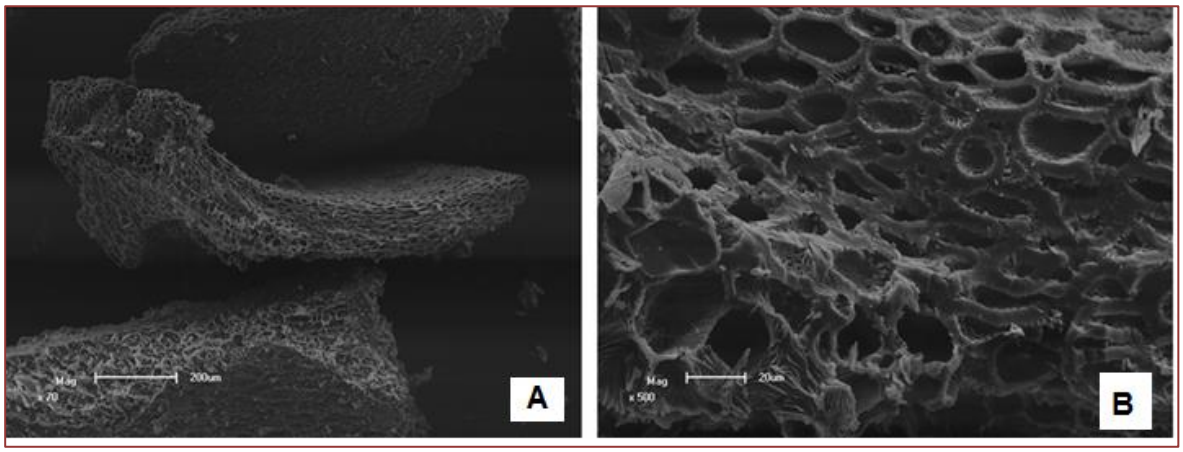


Figura 4: Estrutura morfológica da casca tratada termicamente com magnitude de 70x (A) e 500x (B)



Observa-se que os materiais apresentam características morfológicas distribuídas com heterogeneidade e relativamente porosas. As biomassas estudadas apresentaram deformações na superfície do tecido vegetal. Essas deformações podem ser favoráveis para biossorção de espécies químicas metálicas ou orgânicas (Araújo *et a*l., 2010; Reddy *et al*., 2011).

3.2. INFLUÊNCIA DA LIBERAÇÃO DE COR NA AMOSTRA

Os resultados de concentração final de atrazina ($mg.L^{-1}$) após diferentes tempos de contato estão representados na Tabela 1 e para resultados de concentração final de diuron ($mg.L^{-1}$) após diferentes tempos de contato estão representados na Tabela 2, os valores são as médias dos valores obtidos nas duplicatas, na qual se observa a remoção dos contaminantes, principalmente na casca tratada termicamente, obtendo os melhores resultados, sem a lavagem do adsorvente.

Tabela 1 – Concentração final de atrazina (mg.L^{-1}) após diferentes tempos de contato com moringa sem lavagem prévia

Adsorvente	1 h	2 h	4 h
In natura	28,43	*	*
Tratada quimicamente	19,09	*	*
Tratada termicamente	0,34	3,84	0,98

* Os valores em questão excederam o limite de detecção do equipamento.

Tabela 2 – Concentração final de diuron (mg.L-1) após diferentes tempos de contato com moringa sem lavagem prévia

Adsorvente	1 h	2 h	4 h
In natura	32,03	*	*
Tratada quimicamente	16,06	*	*
Tratada termicamente	0,38	1,91	3,03

* Os valores em questão excederam o limite de detecção do equipamento.

Pode-se observar que foram obtidos valores de concentração final do herbicida atrazina para a adsorção realizada pela moringa *in natura* 28,43 mg.L^{-1} e tratada quimicamente (TQ) 19,09 mg.L^{-1}. Situação semelhante aconteceu com os ensaios de adsorção de diuron.

Os resultados descritos podem ser justificados pela interferência da liberação de cor dos adsorventes no meio aquoso. Observa-se também, que no adsorvente TT (tratado termicamente), tanto para a remoção de atrazina e diuron, apresentaram os melhores resultados, porém com o passar do tempo observa-se liberação de cor. Por isso que nos tempos de contato de 2 e 4 horas não foram realizadas as leituras, pois devido ao maior tempo, a liberação de cor foi ainda mais considerável.

O experimento seguinte foi realizado para comprovar a cor liberada pelo adsorvente *in natura* após cada lavagem prévia de 1 hora com água deionizada, sendo no total 4 procedimentos de lavagem de 1 hora (Tabela 3). O experimento utilizou a casca *in natura*, pois a mesma não possui qualquer tipo de tratamento. Observando os resultados, fica comprovada a liberação de cor do adsorvente no meio aquoso, sendo que a minimização da cor é observada após cada procedimento de lavagem, sendo mínima após 4 horas de procedimento de lavagem do adsorvente.

Tabela 3: Cor liberada pelo adsorvente *in natura* após procedimentos de lavagem com água deionizada.

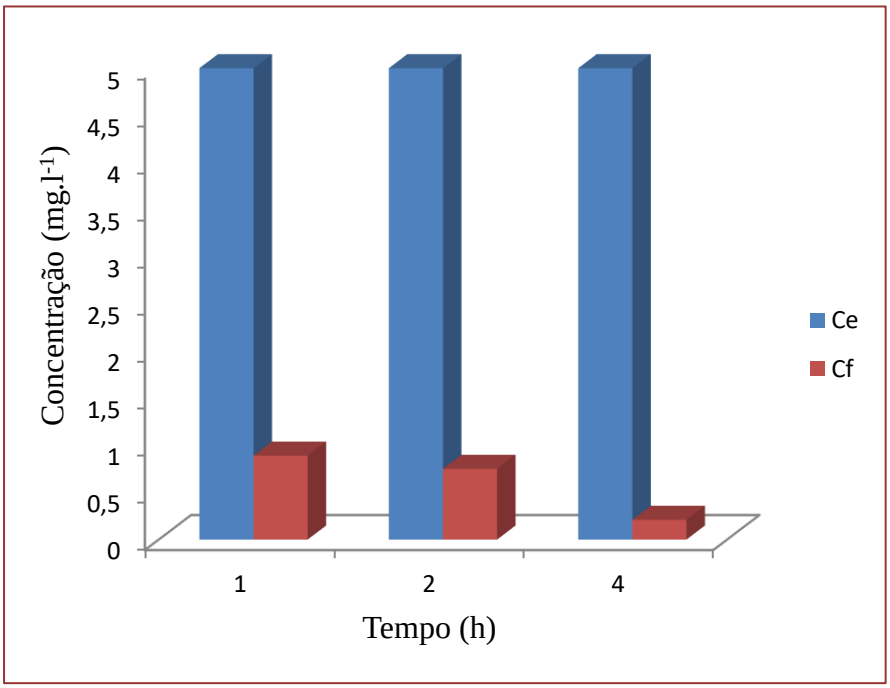
Tempo (h)	Cor (uC)
1	56,20
2	45,00
3	8,30
4	1,97

Observa-se, a partir da Tabela 3, que quanto maior o tempo de lavagem da moringa *in natura*, menor foi a liberação de cor. Consequentemente, se o adsorvente fosse utilizado em outros ensaios de adsorção, menor seria a interferência da cor nas leituras de concentração dos herbicidas e mais coerente seriam os resultados.

Assim, nos ensaios seguintes foi realizado o procedimento de lavagem na casca tratada termicamente, que apresentou as melhores eficiências de remoção de atrazina e diuron em ensaios prévios (mesmo sem o procedimento de lavagem).

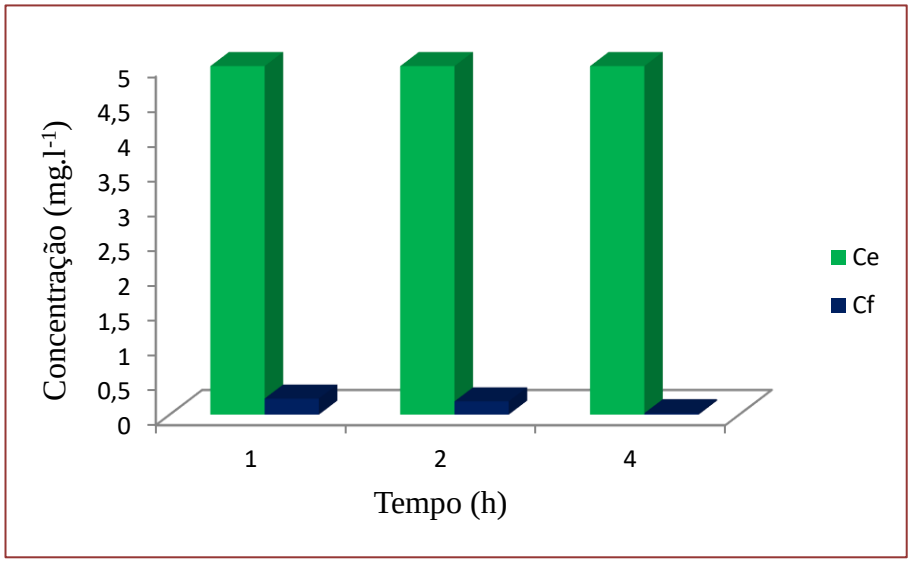
A Figura 4 apresenta a eficiência de remoção para a atrazina com a casca de moringa após tratamento térmico e procedimento de lavagem para evitar a interferência da cor na leitura do contaminante em estudo.

Figura 4: Remoção de atrazina com a casca tratada termicamente, após a lavagem do adsorvente.



A Figura 5 apresenta a remoção do contaminante diuron, utilizando a casca tratada termicamente após sua lavagem.

Figura 5: Remoção de diuron com a casca tratada termicamente, após a lavagem do adsorvente.



Observa-se que utilizando a casca tratada termicamente a remoção de atrazina foi máxima em 4h, com 91,6% de remoção, e para o diuron a remoção mais eficiente foi em 4h, com 98,2% de eficiência de remoção. E com o procedimento de lavagem não houve liberação de cor no meio aquoso e foi possível realizar a análise de concentração de atrazina e diuron, mesmo nos tempos de 2 e 4 horas, o que não era possível anteriormente, nos ensaios em que o adsorvente era utilizado sem o processo de retirada dos componentes que conferiam cor ao meio aquoso.

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que as cascas de *Moringa oleifera* LAM tratada termicamente possui potencial de adsorção dos herbicidas diuron e atrazina. A não lavagem prévia do adsorvente influencia na quantificação da concentração dos contaminantes na solução, devido à liberação de cor, comprovada a partir dos resultados descritos anteriormente. Conclui-se, portanto, que para uma melhor análise da atuação dos adsorventes sobre os contaminantes deve ser realizada a lavagem dos adsorventes, com intuito de reduzir os efeitos da liberação de cor sob as concentrações finais reais dos adsorventes.

REFERÊNCIAS

[1] ARANTES, C. C.; RIBEIRO, T. A. P.; PATERNIANI, J. E. S. Processamento de sementes de moringa oleifera utilizando-se diferentes equipamentos para obtenção de solução coagulante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.6, p. 661-666, 2012.

[2] ARAÚJO, C. S. T., ALVES, V. N., REZENDE, H. C., ALMEIDA, I. L. S., de ASSUNCAO, R. M. N., TARLEY, C. R. T., SEGATELLI, M. G. and COELHO, N. M. M. Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, 62(9): 2198-2203, 2010

[3] AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. Sorption potential of moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal Of Hazardous Materials**, V. 141, N. 3, P. 546-556, 2007.

[4] ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal Of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.

[5] GRÜTZMACHER, D., A. D., AGOSTINETTO, D., LOECK, A. E., ROMAN, R., PEIXOTO, S. C., & ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxico sem dois mananciais hídricos no sul do Brasil**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p.632-637, 2008.

[6] SCHRÖDER, E., THOMAUSKE, K., OECHSLER, B., HERBERGER, S. Activated carbon from waste biomass. **Progress in Biomass and Bioenergy Production**, v. 18, p. 333-356, 2011.

[7] REDDY, D. H. K., SESHAIAH, K., REDDY, A. and LEE, S. Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified Moringa oleifera leaves powder. **Carbohydrate Polymers**, 88(3): 10,2012.

Capítulo 11

Tendências recentes em adsorção para remoção de contaminantes emergentes de água: uma mini revisão

Nicole Novelli do Nascimento
Heloise Beatriz Quesada
Jean Paulo Silva Natal
Rosângela Bergamasco
Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Resumo: Recentes avanços em adsorção para a remoção de contaminantes emergentes em água têm se voltado para o desenvolvimento de materiais e técnicas inovadoras que aprimoram a eficácia e a sustentabilidade dos processos. Esta revisão destaca os atuais progressos em adsorventes de alto desempenho, incluindo nanomateriais, biomateriais e materiais compostos, que oferecem excelente capacidade de adsorção e seletividade para diversos contaminantes. Entre os materiais promissores estão o grafeno e seus derivados, que se destacam pela alta área de superfície e propriedades únicas de adsorção. A combinação de adsorventes tradicionais, como carvão ativado, com novas tecnologias tem mostrado resultados promissores na remoção de contaminantes como hormônios, fármacos e produtos químicos industriais. Além disso, a utilização de materiais adsorventes de baixo custo, como resíduos e subprodutos industriais e agrícolas, que podem ser melhorados por tratamentos físicos e químicos, também está em evidência.

Palavras-chave: adsorção; adsorventes; tratamento de água; contaminantes emergentes.

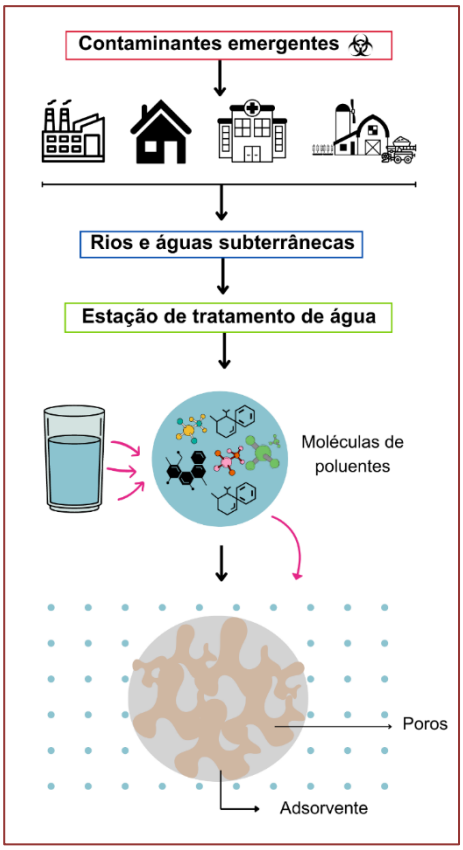
1. INTRODUÇÃO

A contaminação do abastecimento mundial de água foi causada por grandes efluentes que contêm poluentes tóxicos, conhecidos como contaminantes emergentes. Entre esses poluentes estão corantes, metais pesados, surfactantes, produtos de higiene pessoal, pesticidas e produtos farmacêuticos, que são liberados por fontes agrícolas, industriais e municipais nos cursos d'água. Essa poluição e o tratamento da água têm se tornado um desafio crescente em nível global (Rout *et al*., 2021; Khan *et al*., 2022).

As águas residuais contaminadas precisam ser tratadas antes de serem lançadas em outros rios e lagos, para evitar a maior poluição das águas subterrâneas. O crescente interesse em biotecnologia e engenharia ambiental oferece uma oportunidade para desenvolver métodos mais inovadores de tratamento da água. Diversas técnicas, como métodos químicos (oxidação de Fenton e oxidação eletroquímica), procedimentos físicos (adsorção e filtração por membrana) e várias técnicas biológicas, têm sido reconhecidas para o tratamento de águas residuais (Shah *et al*., 2020; Rashid *et al*., 2021).

A adsorção é vista como uma das melhores alternativas para a remoção de poluentes, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e facilidade de operação. Além disso, esse processo não gera produtos perigosos. Basicamente, a adsorção consiste no acúmulo de um poluente na superfície de um sólido, como pode ser visto na Figura 1. Durante a adsorção ocorre processos de transferências de massa em três etapas: difusão de filme, difusão de poros e reação superficial (Quesada *et al.,* 2019).

Figura 1. Rota de contaminantes emergentes com ênfase as etapas do processo de adsorção.



Há uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como precursores dos adsorventes. A significativa geração de resíduos das indústrias agrícola, alimentícia e madeireira apresenta uma opção atraente para o desenvolvimento dos chamados 'adsorventes de baixo custo' e tem incentivado muitos estudos sobre a remoção de micropoluentes por esses materiais (Chai *et al*., 2021). Neste artigo, são revisados os avanços recentes na adsorção de contaminantes emergentes na água, destacando adsorventes com propósito eco-friendly.

2. METODOLOGIA

Este estudo realizou uma análise bibliométrica para avaliar o corpo existente de pesquisas sobre o uso recente de adsorventes no tratamento de água contaminada por poluentes emergentes. Utilizando fontes de dados de citação renomadas, como Web of Science (WoS), Scopus, PubMed e Google Scholar, esta pesquisa teve como objetivo mapear o terreno acadêmico nesse campo. A avaliação bibliométrica começou com a coleta de uma base de dados contendo estudos relevantes, utilizando as palavras-chave: "adsorption", "adsorbents", "emerging contaminants; adsorption", emerging pollutants; adsorption" e "adsorption water treatment". Abrangendo documentos do período de 2019 a 2024 e limitando-se a "artigos" e "artigos de revisão".

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Micropoluentes, também conhecidos como contaminantes emergentes, consistem em uma variedade de substâncias sintéticas e naturais. Entre eles estão fármacos, como ciprofloxacina, ibuprofeno e estrogênio; pesticidas e herbicidas, como atrazina e glifosato; produtos químicos industriais, como bisfenol A, poluentes orgânicos persistentes e compostos perfluoroalquilados; além de metais pesados, substâncias de produtos de consumo, como parabenos e triclosan; compostos orgânicos voláteis e micropoluentes de desinfetantes, como trihalometanos. Embora presentes em baixas concentrações, esses contaminantes podem ter efeitos adversos significativos no meio ambiente e na saúde humana (Morin-Crini *et al.,* 2022).

Os micropoluentes são comumente encontrados em águas em concentrações que variam de ng/L a µg/L. Essa baixa concentração, juntamente com a diversidade de substâncias, não apenas dificulta sua detecção e análise, mas também sua remoção em estações de tratamento de água e efluentes (Luo *et al*., 2014). Portanto, há uma necessidade crescente de tratamentos complementares ou alternativos aos métodos convencionais, sendo a adsorção uma opção eficiente (Dotto & McKay, 2020).

A adsorção é um processo de transferência de fase amplamente utilizado para remover substâncias de um fluido (gases ou líquidos) e transferi-las para uma fase sólida (partícula adsorvente). Esse fenômeno pode ocorrer naturalmente em diferentes compartimentos ambientais. No contexto do tratamento de água ou efluentes, a interação ocorre entre um sólido e o poluente, como moléculas de fármacos. O poluente é chamado de adsorbato e o sólido de adsorvente. Esta técnica tem sido aplicada com sucesso para a remoção eficiente de uma ampla gama de contaminantes (Rathi & Kumar, 2021).

A técnica de adsorção tem se mostrado extremamente eficaz e promissora devido às suas várias vantagens, como baixo custo, fácil acessibilidade, excelente desempenho e compatibilidade ambiental (Ali *et al*., 2012). Comparada aos métodos convencionais de

separação, a adsorção oferece benefícios adicionais, incluindo a redução de lodos químicos e biológicos, a possibilidade de regeneração do adsorvente, a ausência de necessidade de adição de nutrientes e a potencial recuperação do material adsorvido, especialmente se ele tiver valor econômico (Reddy *et al*., 2010).

Há uma ampla variedade de materiais que podem ser utilizados como adsorventes, tais como carvão ativado de origem mineral, animal ou vegetal, resinas de troca iônica, nanotubos de carbono, quitosana, cinzas e resinas orgânicas (Quesada et al., 2019). Quando o adsorvente é derivado de material biológico, o processo é conhecido como biossorção. Nesse processo, além da adsorção, podem ocorrer mecanismos como absorção, troca iônica, complexação e precipitação. No entanto, a biossorção utilizando biomassa inativa (não viva) pode ser explicada predominantemente pelo mecanismo de adsorção, desconsiderando-se outros processos (Gadd, 2009).

Os 'adsorventes de baixo custo' são subprodutos ou materiais residuais da indústria, como por exemplo cascas de grãos, resíduos de frutas (Quesada et al., 2019). Esses adsorventes podem ser utilizados em seu estado natural após uma simples lavagem prévia; tratados quimicamente, passando por soluções químicas para remover matéria orgânica e inorgânica indesejada na superfície; ou tratados termicamente, sendo aquecidos em forno para aumentar a área superficial (Akhtar *et al*., 2007). Além disso, os tratamentos químicos são utilizados em biomassas para aprimorar sua capacidade de adsorção de contaminantes e alterar o comportamento elétrico da superfície (*Shahid et al.*, 2021). Na Tabela 1 tem-se recentes estudos de adsorventes de baixo custo para diferentes contaminantes emergentes.

Tabela 1. Avanços recentes em adsorventes para o tratamento de contaminantes emergentes em água, com ênfase nos tratamentos físico-químicas que podem modificar e funcionalizar o adsorvente e os resultados associados.

Contaminante	Adsorvente	Tratamento	*Highlights*	Referência
Paracetamol	Cascas de sementes de *Moringa oleífera Lam.*	Ácido fosfórico 0.1M.L^{-1} e 300°C por 1h	Não houve interações eletrostáticas sugerindo que a adsorção ocorreu por ligações de hidrogênio e empilhamento π	Quesada *et al.* (2019)
Cefalexina	Óxido de grafeno	-	Processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico, tendo em pH 7.0 uma remoção de aproximadamente 66% do antibiótico	Wernke *et al.* (2019)
Azul de metileno	Resíduos de cascas de soja	-	Material com porosidade, heterogeneidade e grupos funcionais que favorecem adsorção	Cusioli *et al.* (2019)
Diuron	Óxido de grafeno	Nanopartículas de óxido de ferro através de método sol-gel modificado e ultrassom	Eficiência rápida utilizando campo magnético externo e com capacidade adsortiva diretamente proporcional a temperatura	de Andrade *et al.* (2020)

Tabela 1. Avanços recentes em adsorventes para o tratamento de contaminantes emergentes em água, com ênfase nos tratamentos físico-químicas que podem modificar e funcionalizar o adsorvente e os resultados associados. (continuação)

Contaminante	Adsorvente	Tratamento	*Highlights*	Referência
Diclofernaco potássico	Casca de soja	Ácido fosfórico (85%) e carbonização (30-900°C)	Íons salinos dissolvidos favorecem a adsorção, a qual ocorreu por interação π-π e ligações de hidrogênio	Souza *et al.* (2021)
Metformina, corante preto reativo 5 e cobre II	Chichá-do-Cerrado (*Sterculia Striata St. Hil. et Naud*)	Biocarvão ativado com CO_2 e adição de hidróxido de potássio	Pirólise aumentou o número de carbono, aumento de área superficial com ativação de KOH e efeitos sinérgicos da mistura sintética	Quesada *et al.* (2021)
Safranina-O	Extrato de folha de romã (*Punica granatum*)	Síntese verde com adição de nanopartículas de óxido de cobre	Carga superficial negativa sendo eficiente para remoção de corantes catiônicos	Vidovix *et al.* (2021)
Diclofenaco	Fruta de *Guazuma ulmifolia lam.*	Ácido nítrico 4% (v/v) e 300°C por 1h	Adsorção ocorreu através de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio	Araujo *et al.* (2021)
Safranina	Cascas de tangerina (*Citrus reticulata*)	-	Adsorção ocorreu por ligações de hidrogênio, interações π e interações eletrostáticas com capacidade de adsorção acima de 50% em 4 ciclos	Januário *et al.* (2021)
Cianobactéria *Microcystis aeruginosa* e metabólitos secundários	Resíduo de Okara	Hidrólise com imobilização de nanopartículas de óxido de ferro	Remoção de 47% de células de cianobactérias e de 53% de toxinas com adsorção máxima em 480min	Magalhães-Ghiotto *et al.* (2022)
Cafeína	Chichá-do-Cerrado	Carvão ativado com hidrogel de quitosana	Elevada área superficial e capacidade de adsorção em leito fixo e coluna	Quesada *et al.* (2022)
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	Fibra têxtil de poliacrilonitrila	Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro	Mecanismo de adsorção pode ser explicado através de ligações π-π, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas	Demiti *et al.* (2022)
Cloroquina e dipirona	Carvão ativado de coco de babaçu	Funcionalização com óxido de grafeno	Adsorvente tem potencial aplicação para tratamento de efluentes devido a taxas de remoção satisfatórias para remoção em misturas sintéticas	Januário *et al.* (2022)
Difosfato de cloroquina	Hidrogel de ágar	Adição de óxido de grafeno	Capacidade de adsorção superior a 63 $m.g^{-1}$ e boa capacidade regenerativa da coluna de leito fixo	de Araujo *et al.* (2023)
Triclosan	Óxido de grafeno	Magnetização e funcionalização com ferritas de cobalto	Material heterogêneo que facilitou a remoção e reuso após 10 ciclos	Fachina *et al.* (2023)

Tabela 1. Avanços recentes em adsorventes para o tratamento de contaminantes emergentes em água, com ênfase nos tratamentos físico-químicas que podem modificar e funcionalizar o adsorvente e os resultados associados. (continuação)

Contaminante	Adsorvente	Tratamento	*Highlights*	Referência
Azul de metileno e laranja safranina	Resíduo de Okara	-	Alta capacidade de adsorção em comparação com outros materiais naturais que requerem processamento químico e físico para preparação do adsorvente	Natal *et al.* (2023)
Atrazina	Sementes de *Moringa oleífera Lam.*	Solução de metanol 0.1M e ácido nítrico 0.1M. Moagem após 1h a 300°C	Remoção de 50% em coluna de leito compactado com tempo de saturação de 420min	Bergamasco *et al.* (2023)
Preto reativo 5	Sementes de *Moringa oleífera Lam.*	Hidrogel de albumina e globulina	Adsorção ocorre em multicamadas, sendo o hidrogel de globulina mais favorável devido a uma morfologia mais porosa	Resende *et al.* (2023)
Per e polifluoroalquílicas	Bioachar de palha de arroz e albumina de sementes de *Moringa oleira*	Encapsulamento em esferas de alginato	Alta eficiência de remoção em ambos os adsorventes com majoritariamente sorção hidrofóbica	Militao *et al.* (2023)
Dipirona	Cinzas de biomassa	-	Adsorção espontânea, desordenada e com remoção através de ligações de hidrogênio, ligações π e complexo doador-aceitador de elétrons	Dos Reis Oliveira *et al.* (2023)
Cloridrato de sertralina	Cascas de banana	Nanopartículas de óxido de ferro	Reutilização do biossorvente foi eficaz em 5 ciclos, e mesmo no 3º ciclo, o adsorvente apresentou mais de 80% de remoção	Vidovix *et al.* (2023)
Metformina	Zeólita natural	-	Processo espontâneo de adsorção de metformina na superfície da zeólita e reutilização de 3 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção	Ferri *et al.* (2024)
Cloroquina e cloridrato de sertralina	Caroços de manga	Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro	O pH influenciou fortemente na adsorção dos fármacos, a qual ocorreu por forças físicas e eletrostáticas em 3 ciclos de uso	Ribeiro *et al.* (2024)
Dipirona	Zeólita clinoptilolita	Nitrato de ferro	Estudo de equilíbrio mostrou uma adsorção favorável, espontânea e endotérmica e reutilização de até 5 ciclos	da Silva *et al.* (2024)

Como observado na Tabela 1, os tratamentos químicos e físicos são métodos comuns para preparar e modificar adsorventes. Embora apresentem vantagens, como introduzir novos grupos funcionais na superfície do adsorvente, aumentando a

capacidade de adsorção para contaminantes específicos e removendo impurezas com os tratamentos químicos, há também grande impacto ambiental com a geração de resíduos perigosos (Ma *et al*., 2022). De outra maneira, os tratamentos físicos, como os tratamentos térmicos, possuem menor impacto ambiental. Além disso, geralmente resultam em adsorventes mais estáveis, que podem ser reutilizados várias vezes. No entanto, há muito consumo de energia, aumentando os custos operacionais, e necessitando de equipamentos especializados (Ali & Gupta, 2007; Ighalo *et al*., 2022). Por outro lado, o uso de adsorventes sem tratamentos químicos ou físicos oferece várias vantagens, especialmente em termos de sustentabilidade, custo e simplicidade operacional. No entanto, esses materiais podem apresentar limitações significativas em termos de eficiência de consistência e durabilidade (Crini et al., 2018).

Pode-se também observar que os adsorventes mais utilizados no tratamento de água são o carvão ativado, óxidos metálicos, zeólitas e biossorventes. Há também o uso de resinas de troca iônica, a qual geralmente é utilizada para remoção de metais pesados, amônio e desmineralização (Yousef *et al*., 2020). Com o avanço na tecnologia de adsorventes ocorre o aumento do desenvolvimento de materiais mais eficientes, seletivos e sustentáveis. A combinação de materiais tradicionais com novas tendências, como nanomateriais, hidrogéis e aerogéis, biossorventes funcionalizados e materiais compósitos, promete melhorar significativamente a eficiência dos processos de tratamento de água, tornando-os mais adaptáveis a uma variedade de contaminantes e condições operacionais (Younas *et al*., 2021).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os adsorventes desempenham um papel essencial no tratamento de água, especialmente na remoção de contaminantes emergentes, como fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e poluentes industriais. A crescente preocupação com a presença desses contaminantes nas fontes de água potável tem acelerado o desenvolvimento do campo da adsorção, com foco em aumentar a eficiência, reduzir custos e minimizar o impacto ambiental. O avanço de novos materiais, como nanomateriais, compósitos e biossorventes funcionalizados, junto com tecnologias avançadas como a eletro-adsorção e a adsorção fotocatalítica, está moldando o futuro dos processos de tratamento de água. Essas tendências prometem soluções mais eficazes e sustentáveis, destacando a importância da pesquisa contínua e da inovação para maximizar o potencial desses processos e enfrentar os desafios crescentes na gestão de recursos hídricos. Portanto, é fundamental desenvolver uma abordagem multidisciplinar que envolva cientistas, engenheiros e formuladores de políticas para criar soluções mais eficazes, econômicas e ambientalmente responsáveis, garantindo a qualidade da água e a proteção da saúde pública.

REFERÊNCIAS

[1] AKHTAR, M. et al. Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546–556, 2007.

[2] ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170–183, 2012.

[3] ALI, Imran; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature protocols**, v. 1, n. 6, p. 2661-2667, 2006.

[4] ARAUJO, Lennon A. et al. Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from Guazuma ulmifolia Lam. fruit via chemical and thermal treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106629, 2021.

[5] BERGAMASCO, Rosângela et al. Adsorption of Atrazine from synthetic contaminated water using a packed-bed column with a low-cost adsorbent (Moringa oleifera Lam.). **Water**, v. 15, n. 7, p. 1260, 2023.

[6] CHAI, Wai Siong et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application**. Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126589, 2021.

[7] CRINI, Grégorio et al. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 195-213, 2019.

[8] CUSIOLI, Luís Fernando et al. Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 39, n. 2, p. e13328, 2020.

[9] DA SILVA, Isabella Zanette et al. Modification of natural zeolite with Fe (III) for dipyrone removal from aqueous solutions. **Materials Letters**, p. 136728, 2024.

[10] DE ANDRADE, Murilo Barbosa et al. Simplified synthesis of new GO-α-γ-Fe2O3-Sh adsorbent material composed of graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles applied for removing diuron from aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103903, 2020.

[11] DE ARAUJO, Caroline Maria Bezerra et al. Continuous removal of pharmaceutical drug chloroquine and Safranin-O dye from water using agar-graphene oxide hydrogel: Selective adsorption in batch and fixed-bed experiments. **Environmental Research**, v. 216, p. 114425, 2023.

[12] DE SOUZA, Renata Mariane et al. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) by agro-industrial by-product with chemical and thermal modification: Adsorption studies and mechanism. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113200, 2021.

[13] DEMITI, Gabriela Maria Matos et al. A novel magnetic adsorbent from activated carbon fiber and iron oxide nanoparticles for 2, 4-D removal from aqueous medium. **Environmental Technology**, v. 44, n. 27, p. 4219-4237, 2023.

[14] DOS REIS OLIVEIRA, Marina et al. Valorization of biomass ash for the effective removal of dipyrone from water: an efficient and low-cost option. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 98, n. 7, p. 1690-1702, 2023.

[15] DOTTO, Guilherme L.; MCKAY, Gordon. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 8, n. 4, p. 103988, 2020.

[16] FACHINA, Yasmin Jaqueline et al. Adsorption of triclosan on the reusable graphene oxide with cobalt ferrite from aqueous solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, p. 100890, 2023.

[17] FERRI, Bruna Bruguer et al. Natural zeolite as adsorbent for metformin removal from aqueous solutions: adsorption and regeneration properties. **Desalination and Water Treatment**, p. 100602, 2024.

[18] FREITAS RESENDE, Jayana et al. Synthesis of hydrogels from fractionated proteins of Moringa oleifera Lam. seeds for the treatment of water contaminated with black reactive dye 5. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 102, n. 2, p. 685-702, 2024.

[19] GADD, G. M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13–28, 2009.

[20] IGHALO, Joshua O. et al. Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: a review. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 3, p. 100042, 2022.

[21] JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo et al. Application of activated carbon functionalized with graphene oxide for efficient removal of COVID-19 treatment-related pharmaceuticals from water. **Chemosphere**, v. 289, p. 133213, 2022.

[22] JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo et al. Investigation of Citrus reticulata peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye. **Environmental Technology**, v. 43, n. 27, p. 4315-4329, 2022.

[23] KHAN, Shamshad et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, v. 207, p. 112609, 2022.

[24] LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

[25] MA, Xiaofan et al. MOFs meet wood: Reusable magnetic hydrophilic composites toward efficient water treatment with super-high dye adsorption capacity at high dye concentration. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, p. 136851, 2022.

[26] MAGALHÃES-GHIOTTO, Grace AV et al. Okara and okara modified and functionalized with iron oxide nanoparticles for the removal of Microcystis aeruginosa and cyanotoxin. **Environmental Technology**, v. 44, n. 18, p. 2737-2752, 2023.

[27] MILITAO, Iarin Medeiros et al. PFAS removal from water by adsorption with alginate-encapsulated plant albumin and rice straw-derived biochar. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103616, 2023.

[28] MORIN-CRINI, Nadia et al. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 2, p. 1333-1375, 2022.

[29] NATAL, Jean Paulo Silva et al. Removal of methylene blue and safranin orange pollutants from liquid effluents by soy residue. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 101, n. 10, p. 5561-5575, 2023.

[30] QUESADA, H. B. et al. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766–780, 2019.

[31] QUESADA, Heloise B. et al. Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of Moringa oleifera Lam. seed husks. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, n. 10, p. 3147-3157, 2019.

[32] QUESADA, Heloise Beatriz et al. Caffeine removal by chitosan/activated carbon composite beads: Adsorption in tap water and synthetic hospital wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 184, p. 1-12, 2022.

[33] QUESADA, Heloise Beatriz et al. Evaluation of novel activated carbons from chichá-do-cerrado (Sterculia striata St. Hil. et Naud) fruit shells on metformin adsorption and treatment of a synthetic mixture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104914, 2021.

[34] RASHID, Ruhma et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 9050-9066, 2021.

[35] RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116995, 2021.

[36] REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Pb2+ from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 831–8, 2010.

[37] RIBEIRO, Anna Carla et al. Synthesis of a novel functionalized biosorbent from mango stone and its application in the pharmaceutical's removal from water and a synthetic mixture. **Chemosphere**, v. 346, p. 140520, 2024.

[38] ROUT, Prangya R. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141990, 2021.

[39] SHAH, Aamir Ishaq et al. Prospectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns. **Ecological Engineering**, v. 152, p. 105882, 2020.

[40] SHAHID, Muhammad Kashif et al. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water–A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 442, p. 213993, 2021.

[41] VIDOVIX, Taynara Basso et al. Adsorption of Safranin-O dye by copper oxide nanoparticles synthesized from Punica granatum leaf extract. **Environmental Technology**, v. 43, n. 20, p. 3047-3063, 2022.

[42] VIDOVIX, Taynara Basso et al. Efficient removal of sertraline hydrochloride from wastewater using banana peels functionalized: Performance adsorption, mechanisms and applicability. **Environmental Technology**, v. 45, n. 11, p. 2119-2131, 2024.

[43] WERNKE, Gessica et al. Adsorption of cephalexin in aqueous media by graphene oxide: kinetics, isotherm, and thermodynamics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 4725-4736, 2020.

[44] YOUNAS, Fazila et al. Current and emerging adsorbent technologies for wastewater treatment: trends, limitations, and environmental implications. **Water**, v. 13, n. 2, p. 215, 2021.

[45] YOUSEF, Roghayeh; QIBLAWEY, Hazim; EL-NAAS, Muftah H. Adsorption as a process for produced water treatment: A review. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1657, 2020.

Capítulo 12

Aplicabilidade de resíduos agroindustriais na biotecnologia: revisão

Marcus Cesar Bochi Reis dos Santos
Tamires dos Santos de Lima
Vitor Dib Gazola
Caroline Crivelaro de Oliveira
Jean Paulo Silva Natal
Raquel Guttierres Gomes

Resumo: Com o crescimento populacional e econômico houve um aumento significativo dos resíduos gerados, criando desafios para a sustentabilidade e o sistema financeiro. Por anos os resíduos foram descartados sem valorização significativa, porém ultimamente surgiu o termo upcycling que consiste basicamente em dar um novo propósito a algo que seria descartado e que pode ter um valor agregado para outras aplicações. Para um sistema sustentável, é essencial planejar a gestão e recuperação desses resíduos, maximizando a produtividade e minimizando danos ambientais e custos. Resíduos são materiais não totalmente aproveitados, incluindo restos de processos agrícolas, industriais e alimentares. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica a fim de buscar e relacionar estudos de subprodutos advindos da agroindústria com o intuito de contribuir para a valorização e importância da utilização dos resíduos na biotecnologia. Os presentes estudos demonstraram que uma variedade de benefícios pode ser alcançada com a utilização destes resíduos, sendo aplicados em diferentes áreas, representando não apenas uma estratégia ambientalmente consciente, mas também abrindo portas para um futuro mais eficiente, promissor e sustentável.

Palavras chave: Bioprodutos, Agroindústria, Biotecnologia, Resíduos

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, desenvolvimento econômico e aumento das demandas produtivas, consequentemente ocorreu um aumento na quantidade de resíduos gerados, o que se torna um desafio para manter a sustentabilidade e controle do meio ambiente. Ao longo dos anos o ser humano tem disposto seus resíduos em aterros sanitários, despejos a céu aberto e até mesmo incinerando, sem pensar da valorização desses resíduos ou até mesmo da geração de novos recursos a partir deles. Portanto, a fim de manter um sistema economicamente viável torna-se indispensável o planejamento para gerenciar e recuperar esses resíduos, a fim de maximizar os processos produtivos, minimizar os danos ambientais e os custos. Partindo desse fato, é necessário que haja uma abordagem para implantar tecnologias e meios de desenvolvimento para o reaproveitamento desse material antes descartado (HE *et al*. 2022).

Resíduos tem por definição qualquer material que ainda não foi completamente aproveitado, ou seja, possuem compostos que podem ser reaproveitados em outros produtos, pode também possuir características que possam atuar com base para produção de outros ingredientes, e etc. O resíduo visto como um subproduto apresenta alto valor agregado e comumente ainda não visto como um material importante para outras aplicabilidades. Dentre eles temos material vegetal, resíduos agrícolas, industriais e até municipais (SUNDARRAJ; RANGANATHA, 2018).

O agronegócio possui grande relevância no setor econômico, sendo responsável pela produção de alimentos e matéria-prima para outros setores industriais. Para a realização das atividades agrícolas é necessário grandes quantidade de solo, energia e água, gerando quantidades significativas de resíduos sólidos e águas residuais com potencial poluente, porém esse material apresenta grande potencial para serem utilizados como matéria-prima em processos para gerar bioenergia, bioprodutos, compostos alternativos de modo a minimizar impactos na natureza (MARTINEZ-BURGOS, et al., 2021). Portanto torna-se necessário buscar meios e tecnologias que possam auxiliar no processo de recuperação de compostos dos resíduos, e a biotecnologia é um campo importante para tal (HE et al., 2022).

A biotecnologia é um campo de grande importância, onde se utiliza de organismos ou seus componentes, como células, enzimas e proteínas, para criar novos produtos ou processos. As técnicas e aplicações da biotecnologia são variadas e abrangem um vasto campo de atuação, contribuindo assim para a criação de novos produtos e processos que beneficiem o ambiente, ser humano e animal unindo desenvolvimento e sustentabilidade (BENTAHAR; ABADA; YKHLEF, 2023).

Reconhecer a importância econômica, social e ambiental proveniente dos resíduos e subprodutos para a biotecnologia, consiste em desenvolver diversas estratégias destinadas a remover e mitigar os resíduos do meio ambiente. Essas estratégias englobam a remoção ou degradação, processamento, reutilização/reciclagem e o controle da geração de resíduos. A geração de subprodutos é predominantemente atribuída ao processo industrial, sendo a indústria alimentícia a protagonista desse cenário. Esse ramo da indústria ao processar cereais, frutas e vegetais e até ao industrializar a parte animal gera uma enorme gama de resíduos que hoje tem sido visto como um tesouro (FERRENTINO, et al., 2018).

Abordagens que convertem esses resíduos alimentares em commodities de valor agregado oferecem uma solução eficaz para o problema do desperdício alimentar, ao mesmo tempo em que proporcionam rotas de produção economicamente sustentáveis.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi apontar através de uma revisão alguns subprodutos advindos da agroindústria a fim de contribuir para a valorização da importância dos resíduos para a biotecnologia.

2. METODOLOGIA

O presente artigo de revisão foi desenvolvido por meio de pesquisa bibliográfica realizada em artigos científicos, localizados nas bases de dados online/portais de pesquisa: Scielo (Scientific Eletronic Library Online), Science Direct e Google Acadêmico, publicados do ano de 2010 à 2023.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. MATÉRIA-PRIMA PARA BIOPRODUTOS

Resíduos agrícolas, de alimentos e subprodutos industriais podem ser utilizados como matéria-prima na produção de bioprodutos. Um exemplo são as biorrefinarias, que promovem a utilização mais eficiente de biomassas, sendo uma tendência atual em tecnologias de conversão de biomassas (AHLGREN et al., 2013).

Os subprodutos alimentares, ricos em substâncias como fibras, glicose, frutose, pectinas, mucilagens, gomas, além dos antioxidantes como ácidos fenólicos, carotenoides, vitaminas, e outros compostos relevantes, apresentam um potencial significativo para o reaproveitamento ou upcycling. Esses componentes, além de seu valor nutricional, possuem aplicações em diversas áreas, incluindo a produção de medicamentos e cosméticos, devido às suas diversas atividades biológicas (KOWALSKA et al., 2017).

Os subprodutos da indústria cerealífera, como a espiga de milho, o farelo de trigo e os grãos de cerveja, é considerada uma fonte importante para biorrefinaria, que visa a produção de biocombustíveis, destacando-se o etanol (VANHOLME et al., 2013). Além do etanol, há uma busca por gerar compostos químicos, como o ácido láctico, este por sua vez tem aplicações tradicionais nas indústrias alimentar, farmacêutica, têxtil e química. Sua obtenção pode se dar a partir de uma ampla variedade de fontes de carbono (KOUTINAS et al., 2024).

3.2. PRODUÇÃO DE ENZIMAS E MICROORGANISMOS

Alguns resíduos podem ser usados como substrato para o crescimento de microorganismos ou para a produção de enzimas. Isso é particularmente importante em processos industriais, como a produção de enzimas para uso em detergentes, na indústria alimentícia, em processos têxtil, na produção de fungos, na modificação de polímeros e etc (WEISS et al., 2020).

Os microrganismos apresentam uma grande variedade metabólica, constituindo assim uma importante fonte de produtos bioativos de importância industrial e biotecnológica. Alguns gêneros de bactérias vêm sendo isoladas e avaliadas como potenciais produtores de compostos bioativos, como *Bacillus, Acinetobacter*, entre outros, especialmente quando se trata de produção enzimática. Diversas enzimas podem ser produzidas pelas bactérias, como lipases, amilases, celulases, etc. Entretanto, mais da metade das enzimas industriais são produzidas por leveduras e fungos filamentosos e

cerca de 30% por bactérias. Apenas 8% são produzidos por animais e 4% por plantas (RIGO et al., 2021).

Os resíduos agroindustriais se destacam como substratos ideais para a fermentação microbiana, devido à sua riqueza orgânica, baixo custo e ampla disponibilidade (SALAZAR et al., 2019). Além disso, o uso de subprodutos agrícolas apresenta melhor balanço energético e um menor impacto ambiental do que substratos puros.

Certos resíduos orgânicos podem desempenhar um papel auxiliar no processo de fermentação para a produção de enzimas. Eles atuam como suportes, criando uma barreira física que restringe a movimentação livre das moléculas enzimáticas, sendo elementos cruciais para o desempenho do sistema imobilizado (SILVA et al., 2020).

3.3. PRODUÇÃO DE BIOMASSA E BIOGÁS

Resíduos orgânicos, como restos de plantas e resíduos agroindustriais, podem ser usados na produção de biomassa para energia ou na produção de biogás por meio da digestão anaeróbica. O uso energético de biogás de maior simplicidade operacional é sua combustão direta, cujo calor gerado pode ser aproveitado para usos domésticos, como cocção e iluminação. O esgotamento das fontes tradicionais de energia, como o carvão e o petróleo, é um fato, sendo emergente o surgimento de novas fontes, especialmente as renováveis. O aproveitamento da biomassa, principalmente o biogás, pode ser visto como uma fonte privilegiada, uma vez que as energias convencionais apresentam custos crescentes de produção e impactos socioambientais relevantes (BANJA et al., 2018).

A energia térmica da combustão também pode ser utilizada em processos industriais, como caldeiras, serpentinas, higienizadores, secadores, estufas etc. Já no caso de uso de biogás que dependem de processos operacionais mais complexos para seu aproveitamento energético podemos citar a geração de energia elétrica e térmica, através de unidade de cogeração, produção de biometano, que é passível de uso como biocombustível veicular e/ou injeção na rede de gás natural (WILKEN et al., 2017).

3.4. RECICLAGEM DE RESÍDUOS PARA OBTER NUTRIENTES ESSENCIAIS

Alguns resíduos podem ser ricos em nutrientes essenciais. A biotecnologia pode ser empregada para recuperar esses nutrientes, transformando resíduos em fertilizantes orgânicos, contribuindo para a sustentabilidade na agricultura. Como exemplo temos a compostagem que é vista como um método eficaz, de fácil operação e econômico, com reciclagem de nutrientes em grande medida para gerenciar resíduos orgânicos sólidos, portanto é um processo de biodegradação dinâmico sob condições aeróbicas controladas, durante o qual a matéria orgânica é convertida em corretivos de solo e fertilizantes orgânicos seguros, estabilizados e ricos em húmus (ZHANG et al., 2021).

3.5. BIORREMEDIAÇÃO

A comunidade científica tem investigado diversas tecnologias para recuperação de áreas afetadas por diferentes compostos poluentes, no qual dentre os diversos métodos, os efluentes podem ser tratados também pela biorremediação. Esse é um processo biológico onde pode-se aplicar diversos tipos de microrganismos, de forma que a

degradação ocorre por biossorção ou degradação enzimática, ou ainda pela combinação das duas formas significando uma alternativa de grande interesse de estudo e desenvolvimento, pois é ambientalmente favorável e economicamente viável (SOLÍS et al 2012).

Atualmente a biorremediação traz várias vantagens, por ser um processo simples, de baixo custo em relação às técnicas já utilizadas, além de poder conduzir à total mineralização, resultando na eliminação permanente dos contaminantes ao invés de apenas transferir o contaminante de um meio para outro. Pode ser realizada no local, evitando custos com transportes, pode ser mediada por um mecanismo biológico, onde se evita riscos associados com resíduos sintéticos perigosos; é eficiente em meios homogêneos e de textura arenosa e pode ser associada com outros métodos de tratamento por causar poucas mudanças nas características químicas, físicas e biológicas do meio ambiente (ANDRADE et al., 2010).

3.6. PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE NOVAS TECNOLOGIAS

A utilização de resíduos como fonte de matéria-prima estimula a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias na área da biotecnologia, promovendo a inovação e a busca por processos mais eficientes e sustentáveis. O aproveitamento eficiente desses materiais não apenas contribui para a gestão responsável de resíduos, mas também impulsiona avanços significativos em processos industriais, tecnologias ambientais e na criação de produtos de valor agregado. Esta interseção entre resíduos e inovação tecnológica promove uma abordagem holística, onde a pesquisa não apenas aborda questões ambientais, mas também catalisa oportunidades para o desenvolvimento de práticas mais eficientes, econômicas e socialmente responsáveis (Sheikh; Ray, 2023). Nesta perspectiva, exploramos a importância crescente da pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para resíduos e subprodutos, examinando seu impacto positivo na sustentabilidade, na economia e no avanço contínuo de soluções tecnológicas.

Os resíduos agroindustriais podem surgir a partir de várias origens, como frutas, legumes, cascas, polpa, bagaço, sementes, folhas, talos, madeiras, dentro os resíduos agroindustriais tem também as oleaginosas como algodão, girassol e soja e de origem animal destacam-se dos laticínios, abatedouros, peixes. Esses tipos de resíduos possuem potencial químico importante, devido a presença de celulose, ligninas, taninos, amidos, pectinas, colágenos, corantes naturais, alguns tipos de açúcares. Todos esses compostos apresentam algum tipo de aplicação, seja enriquecendo um produto, no desenvolvimento de biopolímeros, na produção de energia, na indústria farmacêutica e etc. Alguns exemplos de artigos publicados com a visão de uso de resíduos agroindustriais estão apresentados na Tabela 1.

Estudos demonstram a importância de pesquisas com enfoque na reutilização de resíduos e subprodutos, onde revisões de literaturas nessa área são amplamente difundidas. Como no estudo de Majerska et al., (2019) sobre novas direções do gerenciamento de subprodutos no processamento de frutas e vegetais onde discute formas e direções atuais no manejo do bagaço de frutas e vegetais e apresenta formas pelas quais eles podem ser adicionados aos produtos alimentícios para enriquecê-los devidos aos compostos bioativos e nutrientes naturais, da mesma forma o estudo de Pereira et al., (2022) que destaca os subprodutos da indústria de alimentos, bem como a identificação de estratégias para combater o desperdício.

Tabela 1: Aplicabilidade biotecnológica utilizando de resíduos agroindustriais

Tipos de resíduos	Compostos em destaque	Referências
Frutas e vegetais	Pigmentos naturais	Sharma et al., (2021); Agilah et al. (2023)
Casca de maracujá, laranja e bagaço de caju	Geração de metano	Santos et al., (2020); Nadaleti, et al. (2024)
Soro Leite	Biopreservante Produção galactooligossacarídos	Luz et al., (2020); Deshmukh et al. (2024)
Vinícolas	Compostos bioativos	Sanchez, et al., (2024); Eusanio, et al., (2023)
Azeitona Azeite de oliva	Produção de biofenóis Biosurfactantes	Sahin; Bilgin (2018) Chebbi, et al., (2021)
Café	Biocombustivel Produção de cogumelo	Mendoza et al., (2022) Lee, et al., (2023)
Cana de açúcar	Biofertilizante Bioetanol	Borges, et al., (2020) Almeida, et al. (2023)

Outro subproduto bastante pesquisado é o biodiesel, relatados na revisão bibliográfica de Zahan e Kano (2018), trazendo a produção de biodiesel a partir de óleo de palma, discutindo suas propriedades e viabilidade, assim como no estudo de Zhao et al., (2021) que decorre sobre conversão de óleo residual de cozinha em biodiesel e avalia impactos ambientais e viabilidade econômica. Toldrá-Reig et al., (2020) apontam as crescentes tendências na produção de biodiesel a partir de resíduos de gordura animal devido vantagens como ser biodegradável, renovável e isento de enxofre. O custo do biodiesel depende principalmente do custo das matérias-primas utilizadas, e resíduos de gordura animal são mais barato que os resíduos de óleo vegetal.

Investigações demonstram muitas possibilidades na utilização de resíduos vegetais, como os subprodutos da Manga (*Mangifera indica L.*) que podem ser utilizados em ensaios antioxidantes in vitro e para obter compostos fenólicos com atividade antiproliferativa seletiva contra adenocarcinoma de cólon human (BALLESTEROS-VIVAS et al., 2019), como antioxidante e antiproliferativo através do extrato aquoso de noz pecã (*Carya Illinoinensis)* sobre Células Tumorais (WEBER, 2018).

Por fim é importante mencionar que existem uma infinidade de estudos que demonstram uma variedade de benefícios na qual se utilizam dos resíduos e subprodutos da agroindústria aplicadas nas mais diversas áreas.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostra que a utilização de resíduos na biotecnologia não apenas atende às demandas por práticas mais sustentáveis, mas também promove a economia circular, maximizando o valor dos recursos disponíveis e vem sendo muito estudado e utilizado com o intuito de possíveis aplicações na indústria. Esta produção pode atender a alta demanda industrial, facilitando o grande uso em diferentes setores como, por exemplo, alimentação, farmacêutica e química. Portanto, a integração efetiva de resíduos e subprodutos na biotecnologia não apenas representa uma estratégia ambientalmente consciente, mas também abre portas para um futuro mais resiliente, eficiente e equitativo.

REFERÊNCIAS

[1] Agilah, N. M. N.; Rovina, K., Felícia, W. X. L.; Vonnie, J. M., A Review on the Potential Bioactive Components in Fruits and Vegetable Wastes as Value-Added Products in the Food Industry, ***Molecules**, v. 28, n. 6, p. 1-39,* 2023.

[2] Ahlgren, S. ; Björklund, A.; Karlsson, H.; Ekman, A., LCA os biorefineries – Identification of key issues and methodological recommendtions. Report No 2013:25, p. 81, 2013.

[3] Almeida, M. A.; Colombo, R., Production Chain of First-Generation Sugarcane Bioethanol: Characterization and Value-Added Application of Wastes, **BioEnergy Research**, v. 16, p. 924–939, 2023

[4] Andrade, J. A.V.; Augusto, F.; Jardim, I. C. S., Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010.

[5] Ballesteros-Vivas, D.; Álvarez-Rivera, G.; Morantes, S. J.; SánchezCamargo, A. del P.; Ibáñez, E.; Parada-Alfonso, F.; Cifuentes, A., An integrated approach for the valorization of mango seed kernel: Efficient extraction solvent selection, phytochemical profiling and antiproliferative activity assessment. **Food Research International**, v. 126, 108616, 2019.

[6] Banja, M.; Jegard, M.; Motola, V.; Sikkema, R., Support for biogas in the EU electricity sector – A comparative analysis, **Biomass and Bioenergy**, v.128, 105313, 2019.

[7] Bentahar, S.; Abada, R.; Nadia, Y. Biotechnology: Definitions, types and main applications, **Ymer**, v. 22, n. 1, p. 563-575, 2023.

[8] Borges, M. M. M.; Strauss, M.; Camelo, P. A.; Sohi, S. P.; Franco, H. C. J., Re-use of sugarcane residue as a novel biochar fertiliser - Increased phosphorus use efficiency and plant yield, **Journal of Cleaner Production**, v. 262, 121406, 2020.

[9] Chávez, R. P.; Pizarro, E. C. C.; Galiano, Y. L., Landfill leachate treatment using activated carbon obtained from coffee waste. **Eng Sanit Ambient**, v. 24 n. 4, p. 833-842, 2019.

[10] Chebbi, A.; Franzetti, A.; Castro, F. d.; Tovar, F. H. G.; Tazzari, M.; Sbaffoni, S.; Vaccari, M, Potentials of Winery and Olive Oil Residues for the Production of Rhamnolipids and Other Biosurfactants: A Step Towards Achieving a Circular Economy Model, **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 4733–4743, 2021.

[11] Deshmukh, N.; Rao, P. S.; Sharma, H.; Kumar, S. M. H.; Naik, L. N.; Kumar, M. C. T., Waste to nutrition: The evolution of whey, a byproduct to galactooligosaccharides production, **Food Chemistry Advances**, v. 4, 100642, p. 1-12, 2024.

[12] Eusanio, V. D.; Malferrari, D.; Marchetti, A.; Roncaglia, F.; Tassi, L., Waste By-Product of Grape Seed Oil Production: Chemical Characterization for use as a Food and Feed Supplement, **Life**, v. 13, n. 326, p. 1-21, 2023.

[13] Ferrentino, G.; Asaduzzaman, M. D.; Scampicchio, M. M., Current technologies and new insights for the recovery of high valuable compounds from frui ts by - products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 58, n. 3, p. 386-404, 2018.

[14] He, R.; Reyes, m. a.; Scott, I.; Semeano, R.; Ferrao, P.; Matthews, S.; Small, M. J., Global knowledge base for municipal solid waste management: Framework development and application in waste genration prediction. **Journal of Cleaner Production**, v. 377, p. 134501, 2022.

[15] Koutinas, A. A; Vlysidis, A.; Pleissner, D.; Kopsahelis, N.; Garcia, I. L.; Kookos, I. K., Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers, **Chemistry Society Reviews**, v. 43, p. 2587–2627, 2014.

[16] Kowalska, H.; Czajkowska, K.; Cichowska, J.; Lenart, A., What's new in biopotential of fruit and vegetable by-products applied in the food processing industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 67, p. 150-159, 2017.

[17] Lee, Y. G.; Cho, E. J.; Maskey, S.; Nguyen, D. T.; Bae, H. J., Value-Added Products from Coffee Waste: A Review, **Molecules**, v. 28, n. 3562, p. 1-19, 2023.

[18] Luz, C.; Izzo, L., Ritieni, A.; Mañes, J.; Meca, G., Antifungal and antimycotoxigenic activity of hydrolyzed goat whey on Penicillium spp: An application as biopreservation agent in pita bread, **LWT**, v. 118, 108717, 2020.

[19] Martinez-Burgos, W. J.; Sydney, E. B.; Medeiros, A. B. P.; Magalhães, A. I.; Carvalho, J. C.; Karp, S. G.; Vandenberghe, L. P. S.; Letti, L. A. J.; Soccol, V. T.; Pereira, G. V. M.; Rodrigues, C.; Woiciechowski, A. L.; Soccol, C. R., Agro-industrial wastewater in a circular economy: Characteristics, impacts and applications for bioenergy and biochemicals. **Bioresource Technology,** v. 341, p. 125795, 2021.

[20] Majerska, J.; Michalska, A.; Figiel, A., A review of new directions in managing fruit and vegetable processing byproducts. **Trends in Food Science & Technology**, v. 88, p. 207–219, 2019.

[21] Mendoza, S. A. S.; Hernandez, J. L. M.; Herrera, R. R.; Ponce, A. S. P.; Sugathan, S.; Aguilar, C. N., Use of coffee waste for the production of biofuels, **Environmental Quality Management**, p. 1-15, 2022.

[22] Nadaleti, C.; Santos, M.; Gomes, J.; Souza, E.; Missio, A.; Delucis, R.; Przybyla, G., Analysis of methane production using peach fruit waste as substrate and sludge from parboiled rice as inoculum: Valorization of agro-industrial waste in Southern Brazil, **Renewabla Energy**, 121079, p. 1-23, 2024.

[23] Pereira, L. F. A.; Firmo, W. C. A.; Coutinho, D. A. A importância do reaproveitamento de resíduos da indústria alimentícia: o caso do processamento de frutas. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 12, e38111234089, 2022.

[24] Sahin, S.; Bilgin, M., Olive tree (*Olea europaea* L.) leaf as a waste by-product of table olive and olive oil industry: a review, **Journal of the Scienc of Food and Agriculture**, v. 98, n. 4, p. 1271-1279, 2018.

[25] Sanchez, A. S.; Sanchez, K. A. L.; Hernandez, I. B.; Gonzalez, M. L. C., Use of Grape Pomace from the Wine Industry for the Extraction of Valuable Compounds with potential use in the Food Industry, **Current Food Science and Technology Reports**, v. 2, p. 7-16, 2024.

[26] Seikha, A. F. E.; Ray, R. C., Bioprocessing of Horticultural Wastes by Solid-State Fermentation into Value-Added/Innovative Bioproducts: A Review, **Food Reviews International**, v. 39, n. 6, p. 1-12, 2023.

[27] Sundarraj, A. A.; Ranganathan, T. V. A review on cellulose and its utilization from agro- industrial waste. **Drug Invention Today**, v. 10, n. 1, p. 89-94, 2018.

[28] Salazar, L. N.; Dal Maso, S. S.; Ogimbosvski, T. A.; Daronch, N. A.; Zeni, J.; Valduga, E.; Backes, G. T.; Cansian, R. L., Production, Partial Characterization and Application of Cellulases by Newly Isolated Penicillium sp. Using Agro-Industrial Substrate Solid-State Fermentation, **Industrial Biotechnology**, v. 15, n. 2, p. 79-88, 2019.

[29] Santos, L. A.; Valenca, R. B.; Silva, L. C. S.; Barros Holanda, S. H.; Silva, A. F. V.; Jucá, J. F. T.; Santos, A. F. M. S., Methane Generation potential through anaerobic digestion offruit waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, 120389, 2020.

[30] Sharma, M.; Usmani, Z.; Gupta, V. K.; Bhat, R., Valorization of fruits and vegetable wastes and by-products to produce natural pigments. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 41, n. 4, 535-563, 2021.

[31] Silva, M. D.; Ernandes, F. M. P. G.; Cruz, C. H. G., Selection and isolation of fungi strains and the use of banana peel a supportfor lipases production. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 51310-51320, 2020.

[32] Solís, M.; Solís, A.; Pérez, H. I.; Manjarrez, N.; Flores, M., Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 12, p. 1723–1748, 2012.

[33] Rido, D.; Gayeski, L.; Tres, G. A.; Camera, F. D.; Zeni, J.; Valduga, E.; Cansian, R. L.; Backes, G. T., Produção Microbiológica de Enzimas: uma Revisão, **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.1, p.9232-9254, 2021.

[34] Toldrá-Reig, F.; Mora, L.; Toldrá, F., Trends in Biodiesel Production from Animal Fat Waste. **Applied Sciences**, v. 10, n. 10, 3644, p. 1-17, 2020.

[35] Vanholme, B.; Desmet, T.; Ronsse, F.; Rabaey, K.; Van Breusegem, F.; De Mey M.; Soetaert, W.; Boerjan, W., Towards a carbon-negative sustainable bio-based economy. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, n. 174, p. 1-17, 2013.

[36] Weber A. V., Potencial Efeito Antioxidante e Antiproliferativo do Extrato Aquoso de *Carya Illinoinensis* sobre Células Tumorais. **Revista Contexto & Saúde,** v. 18, n. 35, p. 91-94, 2018.

[37] Weiss, R.; Eischer, A.; Tadic, T.; Gritsch, S. M.; Ortner, M.; Prall, K.; Neunteufel, E.; Putz, R. F.; Guebitz, G. M.; Nyanhongo, G. S., Valorisation of slaughter house and deinking paper waste streams for the production of enzyme by Trichoderma reesei. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, 122882, 2020.

[38] Wilken, D.; Strippel, F.; Hofman, F.; Maciejczyk, L.; Klinkmüller, L.; Wagner, L.; Bontempo, G.; Münch, J.; Scheidl, S.; Conton, M.; Deremince, B.; Walter, R.; Zetsche, N.; Findeinsen, **Biogas to Biomethane**, Fachverband Biogas, 69p. Alemanha. 2017.

[39] Zahan, K. A.; Kano, M., Biodiesel Production from Palm Oil, Its By-Products, and Mill Effluent: A Review. **Energies**, v. 11, 2132, 2018.

[40] Zhang, S.; Wang, J.; Chen, X.; Gui, J. Sun, Y., Wu, D., Industrial-scale food waste composting: effects of aeration frequencies on oxygen consumption, enzymatic activities and bacterial community succession. **Bioresour Technology,** v. 320, 124357, 2021.

[41] Zhao, Y.; Wang, C.; Zhang, L.; Chang, Y.; Hao, Y., Converting waste cooking oil to biodiesel in China: Environmental impacts and economic feasibility. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 140, 110661, 2021.

Capítulo 13

Degradação de poliestireno por bactérias presentes no trato intestinal de Zophobas morio

Renata Mariane de Souza
Jean Paulo Silva Natal
Rosângela Bergamasco

Resumo: Após a descoberta do plástico, houve um desenvolvimento na indústria tornando-os materiais baratos e descartáveis e, consequentemente, a produção de resíduos se elevou. Esses resíduos podem ser encontrados em ambientes naturais causando impactos ambientais negativos devidos sua difícil degradação. Este trabalho teve como principal objetivo a utilização de bactérias encontradas no trato intestinal das larvas de *Zophobas morio* na biodegradação do plástico poliestireno. Os três tipos de bactérias encontradas e utilizadas demonstraram potencial biodegradador do poliestireno, em especial a bactéria que apresentou coloração amarela.

Palavras-Chave: Biodegradação, plástico, resíduos, tratamento

1. INTRODUÇÃO

Com a descoberta do plástico por Alexander Parkes, internacionalmente divulgado em 1862, e posteriores estudos conduzidos por Hancock, Goodyear e Hyatt, houve o desenvolvimento da indústria do plástico e da borracha no século XIX. A descoberta desses materiais revolucionou diversos setores, como a produção de utensílios domésticos, eletroeletrônicos, móveis, alimentício, entre outros (CRAWFORD, 1987).

Já no início de sua produção, os plásticos passaram a ser considerados materiais baratos e descartáveis, e seu uso passou a se intensificar (PARENTE, 2006). Os resíduos plásticos passaram a ser encontrados em abundância em ambientes terrestres e marinhos, gerando diversos impactos negativos no meio ambiental devido sua alta resistência à biodegradação e alta descartabilidade (ZANIN; MANCINI, 2015).

Em 2021 o consumo aparente de plástico no Brasil atingiu 8.417 mil toneladas, onde 4.341 mil toneladas, ou seja, 51,57% são destinados a aterros controlados ou descartados em locais inapropriados (PICPLAST, 2022).

Com o aumento da busca por praticidade, o consumo de copos plásticos descartáveis se popularizou. Segundo Eco (2016) 1.500 toneladas de copos plásticos são descartadas diariamente no Brasil. Seu tempo de decomposição varia entre 50 a 400 anos, dependendo das condições ambientais (CORRÊA; HEMANN, 2014).

A biotecnologia explora processos celulares e moleculares procurando desenvolver tecnologias e produtos que solucionem problemas, melhorem a qualidade de vida ou ainda usando de mecanismos biológicos para beneficiar processos industriais (FIESPE, 2017).

Trabalhos têm sido realizados utilizando animais e/ou bactérias para biodegradação de plásticos, como o trabalho realizado por Bombelli, Howe e Bertocchini (2017), que promoveram a biodegradação de polietileno por meio da traça *Galleria mellonella*. Contudo ainda há carência de pesquisas sobre a biodegradação de poliestireno.

Com isso, o objetivo deste trabalho é avaliar se as bactérias presentes no trato intestinal da larva *Zophobas morio* apresenta potencial para degradação do poliestireno, oriundo de copos plásticos descartáveis.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. ÁREA DE ESTUDO

O trabalho foi realizado no laboratório de gestão, controle e preservação ambiental da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Preparo do meio de cultura com poliestireno (MCP)

Adaptando-se a metodologia utilizada por YANG et al. (2015) foi preparado o meio basal, diluindo em 1L de água deionizada os seguintes componentes: 1,0g de Nitrato de sódio (NaNO3), 0,7g de Fosfato monopotássico (KH2PO4), 0,7g de Fosfato dipotássico (K2PO4), 0,7g de Sulfato de magnésio (MgSO4.7H2O), 0,002g de Sulfato de Ferro (FeSO4.7H2O), 0,002 de Sulfato de zinco (ZnSO4.7H2O), 0,001g de Sulfato de manganês (MnSO4.7H2O).

Para o preparo de 1L de meio cultura foi diluído 23,5g ágar padrão para contagem (PCA) em meio basal, em seguida foi autoclavado (Autoclave vertical CS modelo Prismatec) para assim garantir que o meio permaneça estéreo. A solução de poliestireno foi preparada, dissolvendo 7,5 g de poliestireno (obtidos a partir de copinhos plásticos descartáveis) em 50 mL de clorofórmio P.A. (Dinâmica®).

Em cada placa de Petri previamente esterilizada, foram adicionados 20 mL de MCP para 1mL da solução de poliestireno e agitadas para homogeneização das soluções.

2.2. OBTENÇÃO DAS BACTÉRIAS

As bactérias foram obtidas do interior do trato intestinal da larva, *Zophobas morio* (Figura 1), a partir da metodologia adaptada de YANG et al. (2015), onde a larva foi imersa em álcool 70% (v/v) por um período de 1 min, a fim de esterilizar a sua superfície e em seguida lavadas 2 vezes com água destilada. O trato intestinal foi retirado com o auxílio de um estilete estéreo. O trato foi inserido em tubos de centrifuga com 20 mL de água peptonada e destinado em centrifuga refrigerada (Solab) Modelo SL-701, com rotação de 300 rpm por 5 minutos, a fim de separar do conteúdo estomacal e retirar as bactérias.

Figura 1. Zophobas morio (Tenébrio gigante).

Fonte: Autoria própria (2023).

Com uma alça de platina foram coletadas alíquotas da solução contendo as bactérias e realizado esfregaço em placas de Petri com meio de cultura (preparados a partir de PCA diluído em água destilada). As placas foram colocadas em estufa microbiológica (AmericanLab) modelo AL 101/30 à 27ºC durante 48h. Após o período de incubação foi observado o crescimento de diversas colônias de bactérias.

Neste trabalho não foram identificadas as bactérias, sendo apenas replicadas os diferentes tipos de bactérias separadas por sua coloração, em placas distintas para posterior inoculação em tubo de ensaio com 20 mL de água peptonada, identificados pela coloração de cada bactéria encontrada no trato intestinal do *Zophobas morio*.

2.3. ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO POLIETIRENO (PS 6)

A partir dos tubos de ensaios identificados contendo as bactérias, foram retiradas alíquotas e realizado esfregaço em placas com MCP. Sendo mantidas em estufa à 27°C. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

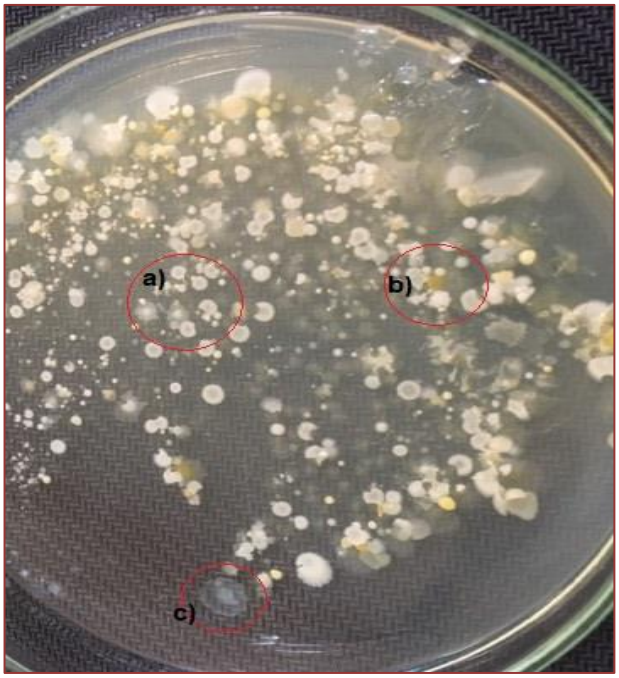
As placas foram fotografadas a cada sete dias durante quatro semanas consecutivas utilizando câmera fotográfica Canon modelo SX40HS. Tendo início do registro fotográfico no dia 16/10/2023, onde a primeira fotografia tirada não apresentava inóculo da solução contendo bactérias e finalizando no dia 13/11/2023. O crescimento microbiano e a degradação do poliestireno foram verificados qualitativamente por observação visual das fotos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O experimento desenvolveu-se entre os meses de agosto a novembro de 2017, e após a propagação das bactérias do trato intestinal das larvas em placas, observou-se a presença de diferentes colônias, com colorações distintas, posteriormente separadas e testadas no processo de degradação do poliestireno.

Foram visualizadas três colônias bactérias de diferentes colorações as quais foram desenvolvidas as pesquisas para seu potencial de degradação, sendo as bactérias denominadas como transparente, branca e amarela (Figura 2).

Figura 2. Bactérias encontradas do trato intestinal do Zophobas morio, onde a) evidencia as bactérias brancas, b) bactérias amarelas e c) bactérias transparentes.

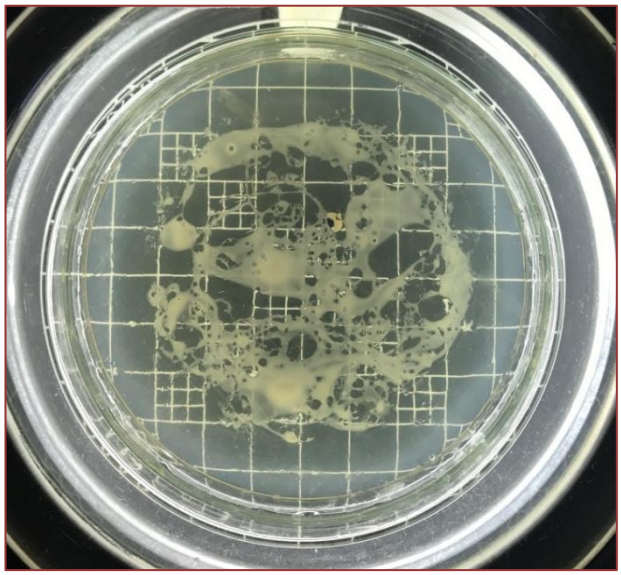


Fonte: Autoria própria (2023).

3.1. COLÔNIA DE BACTÉRIAS (TRANSPARENTE)

A fotografia com a semana zero, onde não há a inoculação da bactéria, foi utilizada como parâmetro para comparação com as demais semanas e verificar assim o crescimento microbiano nas placas (Figura 3).

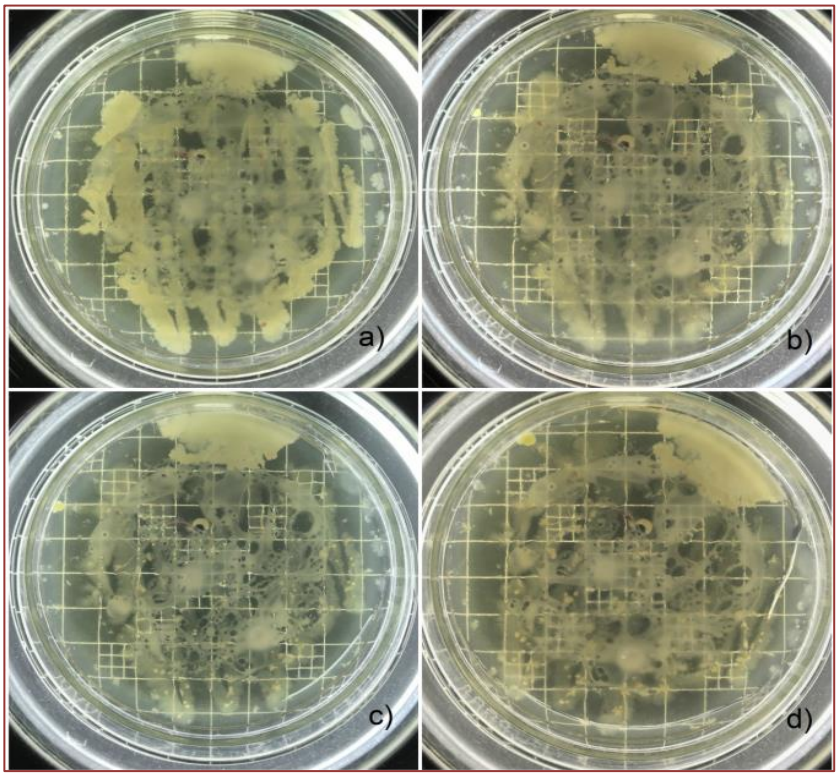
Figura 3. Placa de Petri sem inoculação da bactéria transparente.



Fonte: Autoria própria (2023).

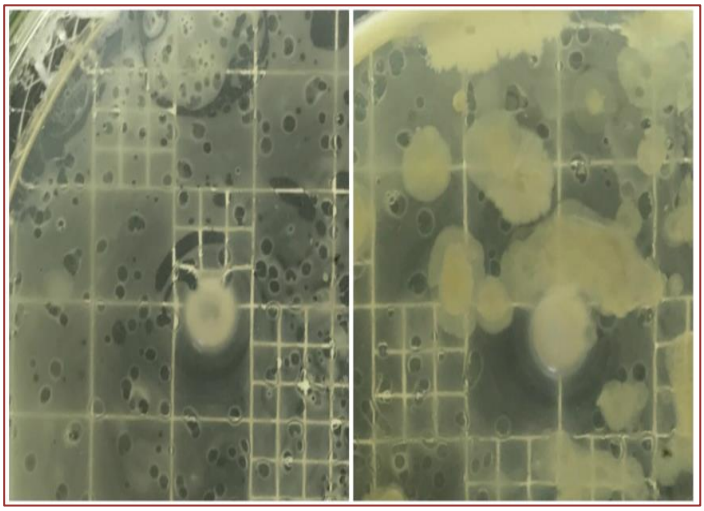
A partir das observações durante as semanas de pesquisas, foi possível verificar que a característica do crescimento bacteriano foi similar entre as triplicatas, onde as colônias bacterianas tiveram um elevado crescimento na primeira semana de incubação e nas semanas subsequentes permaneceram estáveis (Figura 4). Além disso, observou-se que o crescimento das bactérias ocorreu principalmente ao redor da camada de poliestireno, com tendência de crescimento sobre o material plástico (Figura 5).

Figura 4. Bactéria transparente inoculada em MCP durante o período de análises, onde a) 23/10/2023, b) 30/10/2023, c) 06/11/2023, e d) 13/11/2023.



Fonte: Autoria própria (2023).

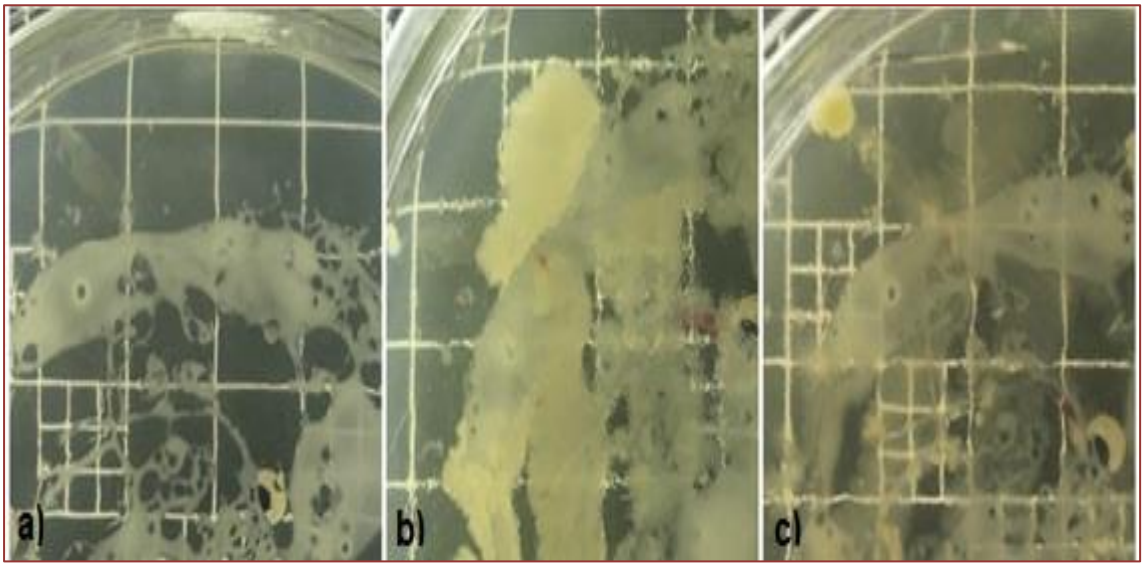
Figura 5. Característica do crescimento microbiano da bactéria transparente na triplicata 3.



Fonte: Autoria própria (2023).

Entre as triplicatas não foi possível verificar a redução de área da camada de poliestireno, contudo observou-se que houve uma leve redução na concentração de plástico, sendo perceptível a leve transparência do material após as quatro semanas de análises (Figura 6).

Figura 6. Leve degradação do poliestireno pela bactéria transparente, em que a) é a placa sem a presença da bactéria, b) é a placa na primeira semana (23/10/2023) e c) é a placa na última semana (13/11/2023).



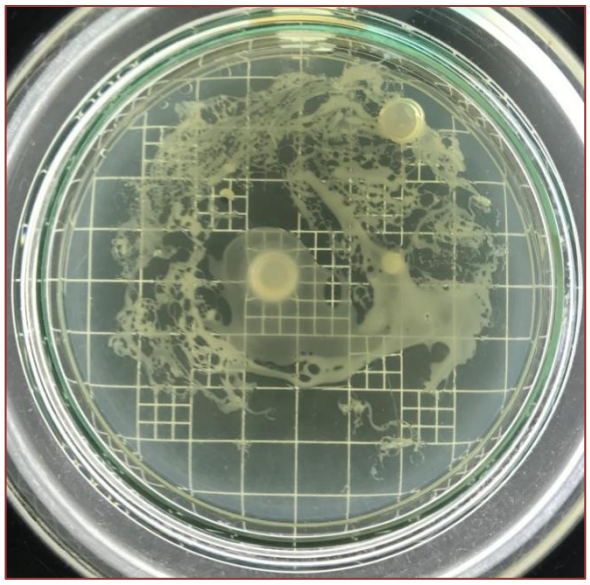
Fonte: Autoria própria (2023).

A partir do exposto nas triplicatas, é possível apontar que a bactéria transparente não conseguiu degradar o plástico, porém, as colônias tendem a crescer e se desenvolver sobre o poliestireno, uma das razões possíveis talvez seja devido o período de teste de 4 semanas ser insuficiente para que a bactéria proporcionasse uma degradação maior do poliestireno.

3.2. COLÔNIA DE BACTÉRIAS 2 (BRANCA)

A figura 7 apresenta disposição do poliestireno na placa antes da inoculação da bactéria denominada como branca, a imagem apresentada foi utilizada como parâmetro para comparação da possível redução da área de plástico e assim constatar o potencial microbiano de degradação.

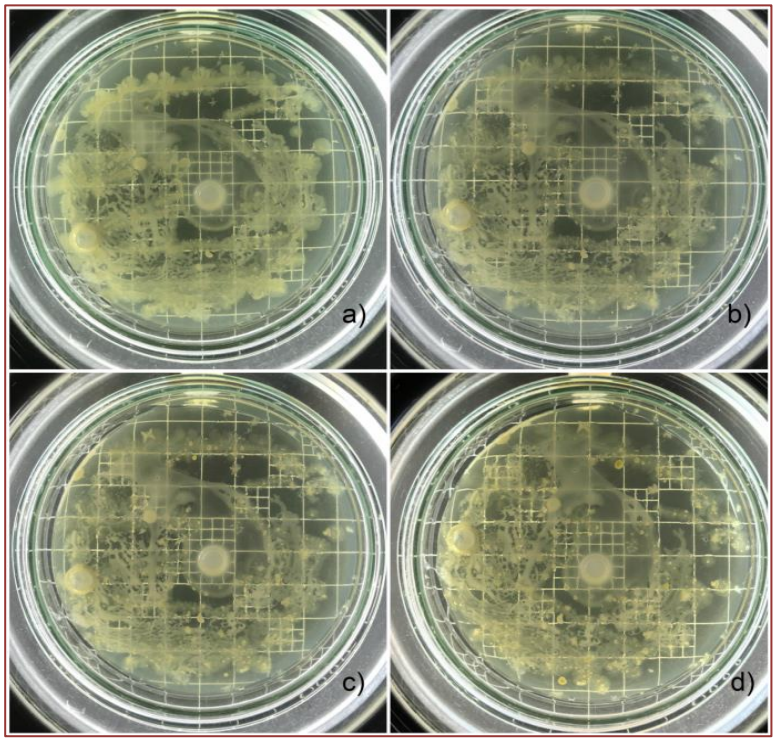
Figura 7. Placa de Petri sem inoculação da bactéria branca.



Fonte: Autoria própria (2023).

Diferente da característica do crescimento microbiano apresentado pela bactéria transparente, a branca tendeu a crescer e se desenvolver preferencialmente, sobre a camada de poliestireno (Figura 8).

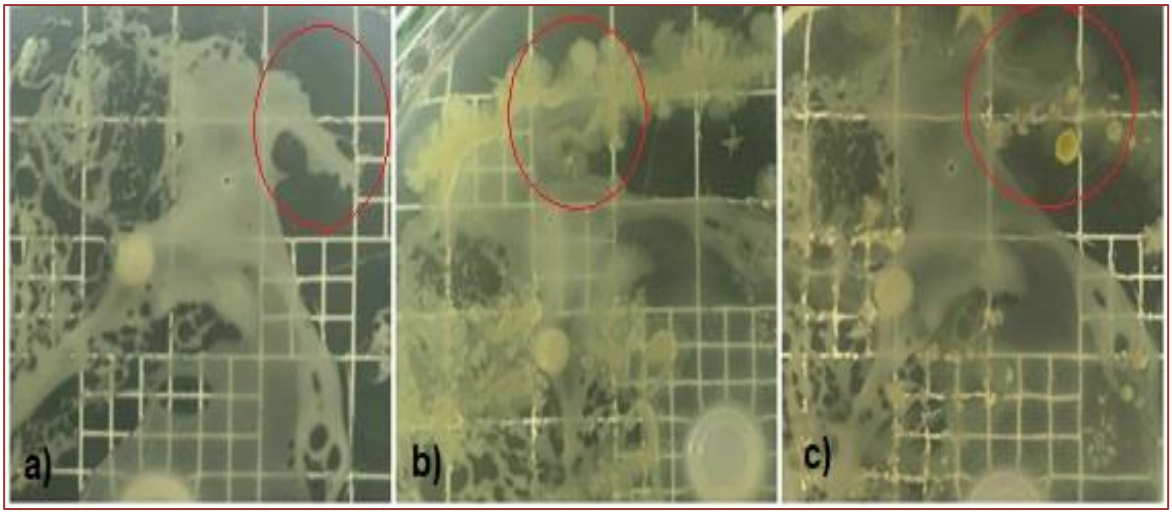
Figura 8. Bactéria branca inoculada em MCP durante o período de análises, onde a) 23/10/2023, b) 30/10/2023, c) 06/11/2023, e d) 13/11/2023.



Fonte: Autoria própria (2023).

Foi possível observar nas áreas destacadas na Figura 9, que a bactéria branca conseguiu degradar o poliestireno durante o período de análise. Podemos verificar também que além da redução da área do poliestireno, a bactéria reduziu a concentração da camada de plástico. O comportamento da degradação do plástico foi possível de ser notado entre as triplicatas, confirmando assim o seu potencial para redução da camada de poliestireno.

Figura 9. Degradação do poliestireno pela bactéria branca destacado no círculo, onde a) é a placa sem a presença da bactéria, b) é a placa na primeira semana (23/10/2023) e c) é a placa na última semana (13/11/2023).

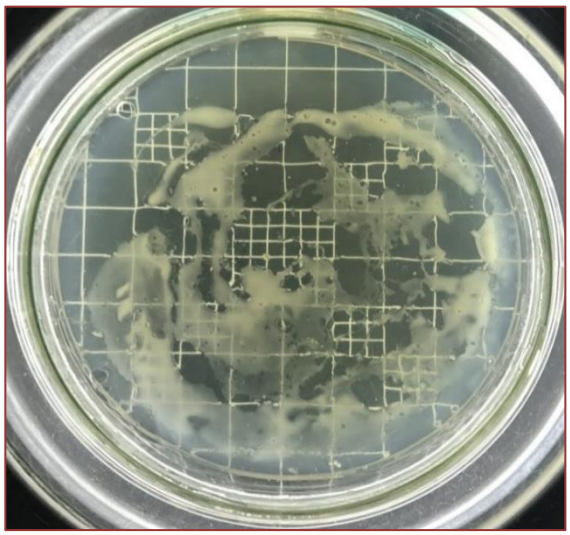


Fonte: Autoria própria (2023).

3.3. COLÔNIA DE BACTÉRIAS 3 (AMARELA)

Por meio da Figura 10, é possível verificar como está disposta a camada de poliestireno na placa de Petri, a qual foi utilizada como parâmetro para comparação da decomposição.

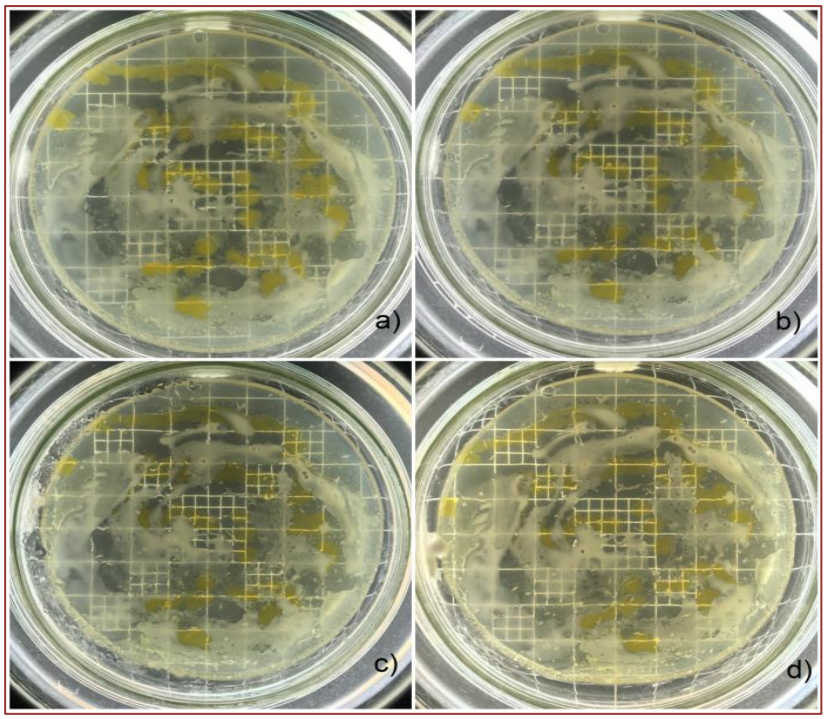
Figura 10. Placa de Petri sem inoculação da bactéria amarela.



Fonte: Autoria própria (2023).

No decorrer das análises foi possível observar que a bactéria amarela, apresentou crescimento ao redor do material plástico e também em regiões com ausência do poliestireno. Não foi possível observar o crescimento desta sobre o plástico. (Figura 11). Apesar de o crescimento ter ocorrido, principalmente, na ausência do plástico, a bactéria apresentou potencial para degradação.

Figura 11. Bactéria amarela inoculada em MCP durante o período de análises, onde a) 23/10/2023, b) 30/10/2023, c) 06/11/2023, e d) 13/11/2023.

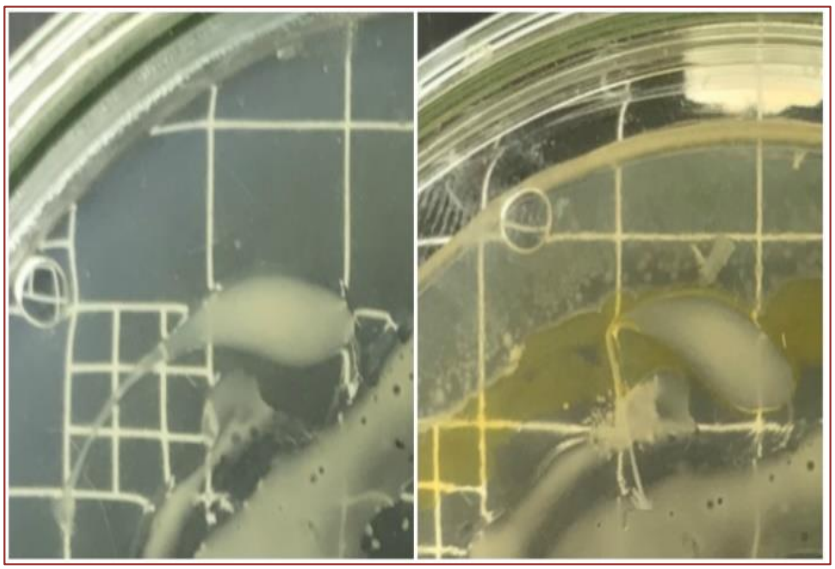


Fonte: Autoria própria (2023).

Como pode ser observado na Figura 12, é possível visualizar que o crescimento microbiano ocorreu ao redor da área concentrada de poliestireno e também se observa que houve a redução da área de poliestireno.

Isso demostra que a bactéria amarela possui potencial de degradação e que esta tem preferências por degradar regiões com menor concentração de plástico.

Figura 12. Placa de Petri da semana zero em comparação com a última semana.



Fonte: Autoria própria (2023).

Da mesma maneira que a bactéria branca a amarela, também conseguiu reduzir a concentração de plástico, tornando a região com a presença de poliestireno mais transparente, após o período de teste.

4. CONCLUSÕES

Após a inoculação das bactérias em todas as placas de Petri e a realização das análises visuais em relação ao crescimento das mesmas, observou-se que, a primeira colônia de bactérias denominadas como transparente, apresentou leve degradação do poliestireno, porém não é suficiente para afirmar a qualidade da degradação.

A segunda colônia de bactérias (Branca), apresentou desenvolvimento satisfatório sobre o poliestireno, sendo possível a visualização da redução do poliestireno nas placas de Petri. Entretanto, a bactéria denominada amarela, apresentou melhor potencial para a degradação do poliestireno.

Conclui-se que as bactérias utilizadas nesse trabalho têm potencial para degradação do poliestireno, porém para melhores resultados é necessário maior tempo de análise e identificação das bactérias encontradas para comprovar qual delas é a mais eficiente na biodegradação do poliestireno.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001 e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Brasil (CNPq) – Código Financeiro 001, pelo apoio financeiro para elaboração deste estudo científico.

REFERÊNCIAS

[1] PICPLAST, Plano de Incentivo a Cadeia do Plástico. **Monitoramento dos índices de Reciclagem mecânica de plástico pós-consumo no Brasil**, outubro 2022. Disponível em: < https://www.picplast.com.br/portal/picplast/content/pdf/Pesquisa_recilcagem_2021.pdf >.

[2] BOMBELLI, P.; HOWE, C.J.; BERTOCCHINI, F. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*. **Current Biology**, v. 27, p. 283-293, 2017.

[3] CORRÊA, Maria E. R. M.; HEEMANN, Adriano. Proposta de substituição de copos plásticos descartáveis em fábrica de grande porte. **Periódico Mix Sustentável**, 2014

[4] CRAWFORD, R. J. **Plastics engineering**. 2nd Edition. Belfast: Pergamon Press. 1987.

[5] FIESPE - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. O que é biotecnologia? Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/o-que-e-biotecnologia/>.

[6] MCRUM, N. G. **Principles of plymer engineering**, 1st. ed., Oxford public. 1987.

[7] PARENTE, R. A. **Elementos estruturais de plástico reciclado**. Dissertação (Mestrado). São Carlos, 2006 Disponível em: <http://web.set.eesc.usp.br/static/data/producao/2006ME_RicardoAlvesParente.pdf>.

[8] YANG, Y.; YANG, J.; WU, W.; ZHAO, J.; SONG, Y.; GAO, L. YANG, R. JIANG, L. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: Part 2, Role of gut microorganisms. **Environmental Science & Technology**, v.49, p. 12087-12093, 2015.

[9] ZANIN, M.; MANCINI, S.D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia.** 2nd ed. São Carlos: EdUFSCar, 2015, 138p. ISBN 978-85-7600-457-8. Disponível em: <http://books.scielo.org>.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson